

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

This invention relates to use of such mixture for manufacturing biodegradability mold goods, such as manufacture and mold goods of 1, the thermoplastics mixture of the 4-alpha-poly glucan-base, and this mixture, or a sheet. Especially this invention relates to 1 used and such thermoplastics mixture with which 4-alpha-poly glucan was manufactured in biocatalyst.

[0002]

If the ingredient of the refreshable raw material base is used, since it is convenient, importance is increasing [ that it is various and ] in recent years. For example, biopolymers contrastive with the polymers of the petroleum-bases, such as polyethylene, polypropylene, or polystyrene, for example, such as starch or protein, are biodegradability. Furthermore, although biopolymers can be obtained without any restriction, since the polymers of the petroleum-base have a limitation in the availability of petroleum, there is a limitation in the amount of use.

[0003]

Biopolymers are obtained [ as frame matter in vegetation ] in the field of vegetables, and manufacture of food in many cases as the by-product or industrial waste like the production fault of other products.

[0004]

Moreover, biopolymers are CO<sub>2</sub>-neutrality. That is, even if it decomposes, the harmful by-product leading to global warming is not generated.

[0005]

The natural product of a wide range application and the method of approving physiologically, and biopolymers, especially starch coming to be increasingly used as a resolvability ingredient, for example, processing starch by the well-known plastic working approaches, such as injection molding and extrusion, have been developed.

[0006]

for example, Europe patent 0th 599 the [ No. 535 and / PCT international public presentation ] -- the [ WO 90/No. 05161 and / PCT international public presentation ] -- other additives are added suitably, it is exposed to heat and mechanical energy, and WO 92/No. 04408 indicates the use for manufacturing mold goods in water, a plasticizer, the method of manufacturing thermoplastic starch, and a list from natural, i.e., natural, starch and its derivative.

[0007]

Use of the thermoplastic starch for manufacturing casing (U.S. Pat. No. 2,729,565) for processing sausage casing (Europe patent 0 709th sNo. 030) and meat especially is well-known. Natural starch is used also in these cases.

[0008]

The application is limited although biopolymers are very excellent as compared with the synthetic polymer of common use. Like all the quality of a natural product, since the presentation and the fluctuation of structure of biopolymers are large, the big reason is in required repeatability and fixed

quality not being secured.

[0009]

In this way, starch shows heterogeneity exceptionally structure and a presentation as a promising example of 1 representation of a refreshable raw material. Depending on the source (source of nature) of starch, the amount of the amylose which is the constituent, and an amylopectin is changed considerably.

[0010]

furthermore, the line which has an amylose and the molecular weight of about 50,000 to 150,000dalton - 1 which has 1, 4-joint-alpha-D-glucan and amylopectin, and molecular weight of about 300,000 to 2,000,000dalton and which branched very much, 4- and 1, and 6-joint poly glucan has large molecular weight distribution.

[0011]

There is no fixed boundary line between what branched very much, and a linear thing, and since vegetable starch has wide range branching, a parenchyma top is impossible for distinguishing correctly.

[0012]

The rate of an amylose pair amylopectin is changed depending on the source of vegetation. For example, although the starch of a potato contains 20 % of the weight of amyloses, and about 80 % of the weight of amylopectins, the starch of corn contains about 50 % of the weight of amyloses, and about 50 % of the weight of amylopectins. Furthermore, depending on a soil characteristic, chemical-fertilizer intake, a seasonal environmental variation, etc., a rate is changed also in one vegetation.

[0013]

Although it adds to this clear structural different-species nature and a biopolymer contains other constituents, such as a low molecular weight compound, for example, a lipid, and oil, so that it may be expressed by the mixture and the large molecular weight distribution of the polymer from which spatial arrangement differs, it is very difficult to separate these from a biopolymer, and it is inconvenient at the point that processing is still more nearly required.

[0014]

Therefore, to manufacture biopolymers, such as polysaccharide and starch, has been tried by the fermentation which uses a microorganism (the [ PCT international public presentation ] WO 95/No. 31553).

[0015]

However, the biopolymer obtained by doing in this way is also large, and molecular weight distribution cannot reproduce it.

[0016]

Furthermore, after manufacturing in this way, a biopolymer is obtained by the used microorganism and its residue, and the list in the state of mixture with the residue of a nutrition culture medium required for fermentation. When the obtained product is in intracellular and must destroy a microorganism first, ejection is very complicated and may be unable to remove an impurity completely.

[0017]

Furthermore, since only the biopolymer of the amount merely restricted to fermentation was generable, this caused especially very low space-time (space-time) yield.

[0018]

The attempt which makes the most of starch or other biopolymers by the genetic manipulation of the vegetation from which biopolymers are obtained has also been made. in this way -- the [ for example, / PCT international public presentation ] -- by WO 94/No. 03049, it has a high amylose content and the manufacture and use of starch which can be obtained from genetic manipulation corn are indicated. In spite of it, the above-mentioned inconvenient point remains about contamination by the homogeneity of a natural polymer, or other natural components.

[0019]

However, that it is greatly dependent on the homogeneity of starting material and purity has repeatability and well-known quality from polymer processing by the plastic working method of common use. In order to obtain a high grade product certainly, it is required to specify, characterize and carry out such

starting material.

[0020]

Therefore, the purpose of this invention is offering the thermoplastics mixture which used as the base the biopolymer which does not have the above-mentioned inconvenient point but can produce the mold goods of fixed quality possible [ reappearance ].

[0021]

Especially this invention aims at having a good barrier property over a gas and a liquid in the property excellent in mold goods producible in this way, for example, the outstanding mechanical property list.

[0022]

The purpose of this invention can be gained with the mixture which has the description of claim 1. A subordinate claim is related with a desirable mode.

[0023]

1, the 4-alpha-poly glucan 100 weight section (A) which were manufactured in biocatalyst, Below the different polymer (matter B) 400 weight section from (A) in which melting-processing is possible However, at least one sort of plasticizers of the amount below the water (C) of sufficient amount for the moisture content of (A) and (B) to plasticize the mixture corrected to 0% by count, and one half of all the weight sections of 10 weight sections - (A) and (B) (D), In order to manufacture the mixture which uses as the base the biopolymer which has the outstanding melting working characteristic suitably and in which melting processing is possible The thermoplastics mixture which can be obtained by mixing below the additive ((A) + (B)) weight section of other common use whose manufacture is enabled by the approach which was not able to carry out direct prediction can be reproduced, and it is supplied in fixed quality, and can be processed into the mold goods of fixed quality in this way.

[0024]

Use of the method of manufacturing thermoplastics mixture to an extrusion object or a granule and thermoplastics mixture is also the purpose of this invention.

[0025]

The 1 and 4-alpha-D-glucan used by this invention as a component (A) is manufactured in biocatalyst.

[0026]

1 and 4-alpha-poly glucan consists of 1 and a glucose unit combined in 4-alpha-glycoside like an amylose, and is a line.

[0027]

Even if it is in the amount condition of macromolecules, 1 corresponding to amylose and contrast target which are very water solubility manufactured in biocatalyst, and 4-alpha-D-poly glucan is insolubility at water.

[0028]

The 1 and 4-alpha-poly glucan which was manufactured in biocatalyst on a vegetable class, a place of production, cultivation conditions, etc. unlike the amylose of the natural starch origin and starch for which quality depends very much is fixed homogeneity quality.

[0029]

Unlike starch, it is hard to carry out homogeneity collapse of the 1 and 4-alpha-poly glucan manufactured in biocatalyst as a point of excelling in others as compared with natural starch at the time of melting processing, and the thing it may become inadequate with low quality collapsing and which is not become granular is mentioned.

[0030]

Since water solubility is very low, 1 and 4-alpha-poly glucan is an ideal natural ingredient for the application whose bloating tendency or water absorption in food packing is an important parameter.

[0031]

Since starch and the 1 and 4-alpha-poly glucan manufactured in biotechnology on the contrast target are homogeneous, it is obtained generally and it excels in workability, the product of fixed high quality can be obtained.

[0032]

About the purpose of this invention, the 1 and 4-alpha-D-poly glucan manufactured by the biocatalyst reaction called biotransformation (biotransformation) usually means that 1 and 4-alpha-D-poly glucan is manufactured by the catalytic reaction of single fundamental components, such as oligomer saccharides, such as monosaccharide and disaccharide, the so-called biocatalyst and by using an enzyme under a suitable condition.

[0033]

The poly glucan obtained according to the biocatalyst process is characterized by very narrow molecular weight distribution.

[0034]

One scale of molecular weight distribution is heterogeneity U and  $U = (M_w/M_n) - 1$  (as for  $M_w/M_n$ , polydispersity is referred to among a formula).

[0035]

When a polymer consists of only polymer chains of homogeneity die length,  $M_w$  and  $M_n$  are the same and  $M_w/M_n$  is 1. The value of the heterogeneity U in this case is 0. This means that the heterogeneity of a polymer takes for increasing and the value of U separates from zero.

[0036]

the 1 and 4-alpha-D-poly glucan used by this invention -- usually -- about 0.1-2.0 -- desirable -- 0.2-1 -- it has U value of about 0.2-0.8 preferably especially. This corresponds to the polydispersity of about 1.1-3.0, 1.2-2, and 1.2-1.8.

[0037]

On the other hand, the range of the polydispersity obtained by the free radical polymerization is 2-10, is 1.1-1.8 in the so-called living anionic polymerization, and is 2-10 in a polycondensation.

[0038]

Thus, the 1 and 4-alpha-D-poly glucan used by this invention has the molecular weight distribution which are equal to the polymer manufactured by composition.

[0039]

It is also possible to have different molecular weight, and to have neither branching nor bridge formation further, but to manufacture the poly glucan which is a line uniformly by the regular approach if needed.

[0040]

In manufacture by natural starch and fermentation, impurities, such as the oil or fats and oils which is not avoided, and residue of a microorganism, are removed by the reaction condition.

[0041]

In order to manufacture the poly glucan used by this invention in principle, the enzyme of the arbitration which forms 1 and 4-alpha-poly glucan from a suitable fundamental component can be used. As a suitable example, there are glycosyltransferases, such as the amylomaize sucrase and a phosphorylase, for example.

[0042]

1 and 4-alpha-poly glucan is manufactured in biocatalyst -- on the other hand -- law -- the [ for example, / PCT international public presentation ] -- it is indicated by WO 95/No. 31553.

[0043]

By this approach, 1 and 4-alpha-poly glucan and a fructose are directly formed by mixing a sucrose solution with the amylomaize sucrase and cleaving sugar association. The fructose formed as a by-product can be taken out easily, and can be used further.

[0044]

the thermoplastics mixture of this invention -- the 20-100 weight section -- 1 of the 40-80 weight section and 4-alpha-poly glucan is included preferably.

[0045]

The molecular weight  $M_w$  of the poly glucan used by this invention may be changed in a large area depending on the purpose of use.

[0046]

Desirable 1 to be used and 4-alpha-poly glucan has the molecular weight  $M_w$  of the range of  $1 \times 10^4$  to

5x10<sup>4</sup> preferably in 1x10<sup>3</sup> to 5x10<sup>4</sup>, and an emergency.

[0047]

A polymer ingredient which uses it as a component (B) and is different from a component (A) and in which melting-processing is possible is an arbitration component.

[0048]

As for this, it is desirable that is essentially a biodegradability polymer ingredient for the ability to blend into mixture in the amount below the 400 weight sections by using a component (A) as the base. The mixture of two or more sorts of compounds to apply is also suitable as a component (B).

[0049]

When using thermoplastics mixture for manufacturing food packing etc., it is desirable to choose the polymer ingredient permitted physiologically as a component (B).

[0050]

It is also possible to use the mixture of its derivative, or one or more sorts of starches and one or more sorts of starches and the derivative of starch as a component (B). The derivative of nature, chemistry denaturation, fermentation or recombination starch, and/or said starch is possible about this.

[0051]

The starch of the vegetable raw material origin is mentioned as an important group of starch. as these examples -- inside -- the fruits origins, such as the seed origins, such as the tuber origin, wheat and corn, such as a potato, a cassava, MARANTA, and a sweet potato, rye, rice, barley, millet, the Oates wheat, and Sorghum bicolor dulciusculum, a chestnut, an acorn, beans, green peas and other beans, and a banana, and a list -- for example, the core of vegetation, such as a sago starch coconut, -- the starch of the origin is mentioned.

[0052]

The starches which can be used about the purpose of this invention essentially consist of various amyloses and amylopectins of a quantitative ratio.

[0053]

Especially, the result of having excelled especially in the starch of a potato (for example, Toffena supplied by Sudstarke) and the corn (for example, corn starch supplied by National Starch) origin is obtained.

[0054]

The molecular weight of the starches which can be used by this invention may be changed in a large area. What becomes essential is mentioned from the mixture of the amylose and amylopectin which have the molecular weight Mw of the range of 5x10<sup>4</sup> to 1x10<sup>7</sup> preferably as an example of the starches which can be used about the thermoplastics mixture of this invention. Especially the long-chain polymer in which molecular weight Mw has the molecular weight of the range of 1x10<sup>6</sup> to 5x10<sup>6</sup> is desirable.

[0055]

It is also possible in addition to the starches of the source of natural vegetation, and for it to be obtained by fermentation or to use the starches of the source of recombinant. [ that chemistry denaturation is carried out ]

[0056]

The vocabulary "the starches which carried out chemistry denaturation" starches [ which is used in this specification ] Becoming points out the starches which denaturalized the property with the chemical means as compared with the natural property. It essentially carries out by the reaction on the polymer which this processes starch by 1 and essentially processes two forks with a polyfunctional reagent or an oxidizer. This means that the hydroxyl of the poly glucan of starch is converted by etherification, esterification, or alternative oxidation. The means in which other operations are possible consists of graft copolymerization started with the free radical of the partial saturation monomers which can be copolymerized on the trunk of starch.

[0057]

As an example of the starch which carried out chemistry denaturation, oxidized starches, such as starch ether, for example, dialdehyde starch, such as starch ester, for example, \*-ionicity, such as xanthate,

acetic ester, phosphoric ester, a sulfate, and a nitrate, anionic, or cationic starch ether, carboxy starch, par sulfate-degradation starch (persulfate-degraded starch), and same matter, are mentioned separately especially, for example. The starch which denaturalized by the anion radical, the cation radical, or the non-ion radical is mentioned.

[0058]

The vocabulary "fermentability starches" starches [ which are used by this invention ] Becoming is obtained by the fermentation approach which uses natural organisms, such as a fungus, algae, or bacteria, or is contained in the fermentation approach, and points out the starches which can be obtained by the assistance. As an example of the starches of the fermentation approach origin, gum arabic and related polysaccharide (gellan gum: gellan gum, ghatti gum:ghatti gum, kadaya gum, tragacanth gum), xanthene, EMARUSAN (emulsan), Lamb Sun (rhamsan), WERAN (wellan), schizo FIRAN (schizophyllan), PORIGARAKUTSURONETO, a laminarin, an amylose, an amylopectin, and pectin are mentioned especially.

[0059]

If especially the vocabulary "recombinant starches" starches [ "the starches of the source of recombinant" or ] Becoming is natural, although it does not exist, it is obtained by the fermentation approach which uses the natural organic body (for example, a fungus, algae, or bacteria) embellished by the genetic manipulation approach, or is contained in the fermentation approach, and points out the starches obtained by the assistance. As an example of the starches obtained by the fermentation approach embellished in gene, there are an amylose, an amylopectin, and other poly glucan especially.

[0060]

At the end, convenient thermoplastics mixture can be obtained also by using the derivative of each above-mentioned starches. Very generally the vocabulary which the "derivative of starch" derivative of starch [ "the derivative of starches" or ] Comes to relate to this changes denaturation starches, i.e., a natural amylose / amylopectin ratio, or points out pre gelatinization and the starches to which the property was changed by carrying out hydrolysis-decomposition or chemistry derivatization in part.

[0061]

The amount of other compounds (for example, protein, a lipid, oil) with which the starches used as a component (B) are not included by the saccharide (for example, inside of potato starch) is min, or also in case ionicity starches are used, desirable thermoplastics mixture is obtained.

[0062]

Protein is also contained in the component (B) which can be used with sufficient convenience for the purpose of this invention. As these examples, gelatin, vegetable albumen, for example, sunflower protein, soybean protein, wheat protein, cottonseed protein, green-peas protein, peanut protein, rape protein, a plasma protein, an albumen, the yolk, etc. are mentioned especially.

[0063]

Desirable mixture is obtained even if it adds a zein, gluten (corn, potato), albumin, casein, a creatine, a collagen, an elastin, a fibrin, and/or a whey protein.

[0064]

The important thing as a component (B) is polysaccharide. It is desirable to use water-soluble polysaccharide, for example, an alginic acid, and its salt, a carrageenan, full SERARAN (furcellaran), guar rubber, an agar, gum arabic and related polysaccharide (ghatti gum, kadaya gum, tragacanth gum), tamarind rubber, xanthene rubber, ARARIAGOMU, algarroba rubber, arabinogalactan, a pullulan (pullulan), chitosan, dextrans, and a cellulose.

[0065]

It is useful even if it adds lentinan (lentinan), a laminarin, a chitin, heparin, an inulin, agarose, galactans, hyaluronic acid, dextrans, dextrans, a Polly epsilon-caprolactone, and/or glycogen.

[0066]

The thermoplastics mixture of this invention is corrected to moisture content zero by calculating in relation to a component (A) and (B). Although this is lengthened from allocation of the weight section which measured and used the component (A) and the moisture content of (B), it means taking allocation

of a component (C) into consideration.

[0067]

The component in the mixture of this invention (C) and water are essential components.

The amount of water required to plasticize may be changed in a large area depending on the property of the mixture to be used.

[0068]

If there are too few amounts of the water to add, they are inadequate for the DESUTORAKU tea ring (destructuring) of mixture, or homogenization. When there are too many amounts of water, there is a possibility that the viscosity of mixture may be too low. the inside of the mixture of this invention -- enough -- the water of an amount -- usually -- 1 weight section - (A) and 3/of all the weight sections of (B) -- it is 1/2 or less [ of all the weight sections of (A) and (B) ] especially four or less. Desirable moisture contents are about 5 - ((A) + (B)) the /1.3 weight section, and especially a desirable moisture content is the 10 - ((A) + (B))/1.3 weight section.

[0069]

In these desirable range, homogenization of the optimal plasticization of mixture, i.e., the DESUTORAKU tea ring of starch, and mixture and its heat plasticization occur.

[0070]

The amount of water (C) contains not only the actually added water but the moisture content of other components which should be taken into consideration by count, especially the amount of the water which exists in a component (A) and (B), or has been combined.

[0071]

Other than it, the property of a component (C) essentially is not important. As long as the amount of tap water or an underwater salt or the amount of other foreign materials can permit desalted water, deionized water, etc. to the purpose of use, the water of other sources can also be used similarly.

[0072]

Existence of the component in the mixture of this invention (D) is essential.

One or more sorts of plasticizers are added to the constituent of this invention in the amount of the 1/2 or less range of all the weight sections of 10 weight sections - (A) and (B). the amount of a plasticization compound is comparatively high in their being under 10 weight sections -- plasticization is not enough even if it carries out with mechanical and/or heat energy. If the amount of plasticizers exceeds the amount corresponding to one half of all the weight sections of (A) and (B), the knowledge of plasticization of mixture becoming good slightly will be carried out.

[0073]

The desirable amount of a plasticizer is the range of the 12.5 - ((A) + (B))/2 weight section, and especially the desirable amount of plasticizers is the range of the 15 - ((A) + (B))/4 weight section.

[0074]

The amount of optimal plasticizers in each case must be suitably determined about each compound depending on other components, respectively.

[0075]

Usually, even if it has low vapor pressure and is not based on a chemical reaction, even if there is actually such no capacity by the dissolution ability and swelling ability, the component (A) and all [ that interact with (B) physically suitably and form the latter and homogeneous system ] inactive thing for which an organic substance is used preferably is preferably possible.

[0076]

the component (D) which should be used by this invention -- low glass temperature, high deformation capacity, high elasticity, and a low degree of hardness -- and high adhesion is suitably given to mixture.

[0077]

The desirable plasticizer of this invention shows the solvation behavior which was no odor and colorlessness, was lightfastness, cold resistance, and thermal resistance, it is non-hygroscopicity, is a water resisting property, and hardly has a bad influence on health in non-hygroscopicity, but is low inflammability, is the minimum volatility, it is the neutral reaction, is a polymer, an additive, and a

miscibility, and was excellent. Especially these plasticizers must component (A) Reach and must show a miscibility, the solvation force, and plasticization ability to (B) suitably.

[0078]

The compound which should be used by this invention as a component (D) seems furthermore, hardly to have to show shift of a plasticizer. This is important especially in order to apply the mold goods of this invention in the food field.

[0079]

As a desirable plasticizer component (D), dimethyl sulfoxide, 1,3-butanediol, glycerol, ethylene glycol, propylene glycol, diglyceride, diethylene glycol ether, formamide, N, and N-dimethylformamide, N-methyl formamide, dimethylacetamide, N-methyl acetamide and/or N, and N'-dimethylurea is mentioned especially.

[0080]

Especially the derivative is also convenient for polyalkylene oxide, glycerol monochrome -, G or triacetate, a sorbitol or other sugar-alcohol, for example, erythritol, saccharic acid, a saccharide, for example, a glucose, a fructose or sucrose, and a citric-acid list.

[0081]

The component (E) of the mixture of this invention is arbitrary. This can be preferably used in the amount below the  $\frac{1}{((A) + (B))}$  2 weight section below the weight  $((A) + (B))$  section on the whole as a component (E) including one or more sorts of matter.

[0082]

As an additive of common use, a filler, different lubricant from the plasticizer indicated by (D), a flexible-ized agent (flexibilizer), a pigment, a color, a release agent, etc. are mentioned especially.

[0083]

The synthetic polymers which are almost solubility in mixture as an example of a suitable filler For example, the polymer (trademark: product made from Boehringer Ingelheim), for example, Lacea (trademark: product made from Mitsui) Resomer, of the lactic-acid base, To a list, it is Wako. Pure Chemical Industries Ltd., Medisorb Co., Birmingham Polymers, Inc., Polysciences Inc., Purac Biochem Other polymers and related polymers of the lactic-acid base supplied by BV, Although the blend, for example, Mater-Bi made from Novamont, with ECHIKON (ethicon), Cargill (cargill), clo NOPORU (chronopol) or a synthetic polymer, and a natural polymer is mentioned It is clear that this list's it cannot cover completely.

[0084]

For example, things for which an inorganic filler is added further at least, such as a magnesium oxide, an aluminum oxide, and SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, are also considered.

[0085]

Although it is especially organic or the inorganic pigment which is suitable to color mixture, it mainly uses silicate structure as the base, therefore is classified as it is harmless to biocompatibility, i.e., an organic living body, and it has the pigment of pearly luster which is edible in principle and can be used in the amount of 0.001 - 10 weight section.

[0086]

the animality which uses preferably especially the suitable thing that improves flowability in a hydrolysis form, or vegetable fat and oil -- and -- or they are lecithin, these fats, and other fatty acids that have the melting point of 50 degrees C or more preferably.

[0087]

It is possible to add a cross linking agent little in order to denature starch chemically into mixture, in order to make the time of processing processing and the water resisting property of the mixture in which melting processing is possible after that increase. What is used preferably because of this purpose is the alkyl siloxanes of the amount below 5 weight sections.

[0088]

As a suitable cross linking agent, especially Dibasicity or a polybasicity carboxylic acid, and its anhydride, Dibasicity or the acid halide of a polybasicity carboxylic acid, dibasicity, or the amides of a



polybasicity carboxylic acid The derivative of dibasicity or a polybasicity inorganic acid, dialdehydes especially a glyoxal, and glutaraldehyde, Epoxide, diepoxide, ethylene glycol diglycidyl ether, Formaldehyde and an urea derivative, divinyl sulfones, diisocyanate, isocyanates, oxo compounds, and a cyanamide are mentioned, especially these compounds are especially suitable for the chemistry denaturation after melting processing, and it contributes to improving a mechanical property further.

[0089]

The weight section indicated about each component (E) may be changed according to a requirement. In another mode, phosphate is added to the thermoplastics constituent of this invention. The mold goods obtained with this constituent are characterized by the outstanding mechanical property. Furthermore, the opposite inflammability and thermal resistance of these mold goods are also improvable.

[0090]

Phosphate is usually added in the amount of the 0.01 weight sections - ((A) + (B))/10 weight section, especially the amount of the 0.1 weight section - ((A) + (B))/20 weight section.

[0091]

The vocabulary which "phosphate" Comes to be related with the purpose of this invention shall point out the various salts and ester of phosphoric acid. However, about this invention, the salt of various phosphoric acid is desirable much. It is also possible to add the mixture of one or more sorts of salts of various phosphoric acid and/or ester according to this invention.

[0092]

as the example of suitable phosphate -- inside -- formula:  $M1H2PO4$  (for example,  $NaH2PO4$ ) and  $MII(H2PO4)2$  [-- for example The alt.phosphate, formula:  $MI2HPO4$ , or  $MIIHPO4$  of calcium( $H2PO4$ ) $2$ ] [-- for example, the 2nd class alt.phosphate of  $K2HPO4$  and  $CaHPO4$ ), formula:  $MI3PO4$ , or  $MI3(PO4)2$  [-- for example  $Na3PO4$  and calcium $3(PO4)2$ ] (a formula -- inside -- MI -- one -- a piece -- a charge -- having -- a cation -- for example, -- + --  $RR'R''R$  -- " -- ' -- it is -- however -- R -- R -- ' -- R -- " -- and -- R -- " -- ' -- mutually-independent -- carrying out --) The same or a difference, hydrogen, (C1-C8)-alkyl, a line, or branching (C4-C8)-aryl, desirable -- phenyl, alkali-metal ion, and the cation in which it is  $Na^+$  or  $K^+$  preferably and MII has two charges -- alkaline-earth-metal ion, especially the 3rd class alt.phosphate of being calcium $2^+$  are mentioned preferably.

[0093]

Especially an important thing is the group of the condensation phosphate which is guided from the acid salt of orthophosphoric acid, generates by losing water at the time of heating, and can be divided into meta-phosphate (classification name: cyclo-poly phosphate) and poly phosphate (classification name: continuation-poly phosphate).

[0094]

As a desirable example of representation, it divides and the Graham salt, Kurrol's salt, a MADORERU salt and fusion, or calcining phosphate is mentioned.

[0095]

especially a suitable thing -- inside -- formula: --  $MIn[PnO3n]$  (the cation in which MI has one charge among a formula --) desirable -- a metal ion -- suitable -- alkali metal -- ion -- desirable -- Na -- + -- or -- K -- + -- it is -- or -- or -- + --  $NRR'R''R$  -- " -- ' -- it is -- however -- R -- R -- ' -- R -- " -- and -- R -- " -- ' -- mutually-independent is carried out and the same -- or -- differing -- hydrogen, (C1-C8)-alkyl, a line, or branching (C4-C8)-aryl -- it is phenyl preferably and n is meta-phosphate of being the forward natural number of 3-10 preferably. The meta-phosphate whose n is 3, 4, or 5 and whose MI is sodium or a potassium also in these is desirable, and sodium TORIMETA phosphate, sodium tetra-meta phosphate, and sodium PENTA meta-phosphate are the most desirable.

[0096]

Convenient mixture is formula:  $MIn+2[PnO3n+1]$  or  $MIn[H2nPnO3n+1]$  (among a formula). MI -- one -- a piece -- a charge -- having -- a cation -- desirable -- a metal ion -- suitable -- alkali metal -- ion -- desirable -- Na -- + -- or -- K -- + -- it is -- or -- or -- + --  $NRR'R''R$  -- " -- ' -- it is -- however -- R -- R -- ' -- R -- " -- and -- R -- " -- ' -- mutually-independent -- carrying out -- the same -- or -- differing -- hydrogen, (C1-C8)-alkyl, a line, or branching (C4-C8)-aryl -- it is phenyl preferably and n can be

preferably obtained also by the poly phosphate of being the two or more forward natural numbers. Also in these, the sodium of  $n > 10$  and potassium poly phosphate are desirable.

[0097]

formula:  $-- MIn+ -- 2 [PnO3n+1]$  (the cation in which MI has one charge among a formula --) desirable - a metal ion -- suitable -- alkali metal -- ion -- desirable -- Na -- + -- or -- K -- + -- it is -- or -- or -- + -- NRR'R"R -- " -- ' -- it is -- however -- R -- R -- ' -- R -- " -- and -- R -- " -- ' -- It carries out mutually-independent. The same or a difference, hydrogen, (C1-C8)-alkyl, It is phenyl preferably, and preferably, n can obtain a line or branching (C4-C8)-aryl, and the mixture equipped with the convenient property, if the poly phosphate of being the forward natural number of 3-10 is used. Also in these, PENTA sodium triphosphate is desirable.

[0098]

The thermoplastics mixture of this invention is further characterized by phosphate by the specific mode which is the alkali-metal salt of meta-phosphate or poly phosphate.

[0099]

Another desirable mode of the thermoplastics mixture of this invention is obtained as phosphate sodium TORIMETA phosphate, sodium meta-phosphate, sodium poly phosphate and/or sodium hexa meta-phosphate, and by adding sodium poly phosphate preferably.

[0100]

Said phosphate may be the hydrates of various extent. If the weight section of a phosphate component is taken into consideration, the moisture content cannot usually be disregarded, and since it is essential, a component (C) is not harmful [ a moisture content ], since the amount of the phosphate component in thermoplastics mixture is comparatively little.

[0101]

In being suitable, thermal and/or mechanical energy are introduced and it mixes component [ of the mixture of this invention ] (A) - (E), and thermal and/or mechanical energy are introduced into thermoplastics mixture, and processing processing is carried out.

[0102]

Preferably, thermal energy is operated at an elevated temperature and introduced into coincidence mechanical and by exerting shearing force on the thermoplastics mixture of the starch base which should be plasticized to coincidence.

[0103]

Usually, it can be said that the mixture obtained at the elevated temperature is more excellent in homogeneity. However, temperature must not be too high, in order to make a shaping constituent color vainly or not to make it decompose.

[0104]

this -- being related -- desirable deformation -- the thermoplastics mixture of this invention --  $> -- 60$  degrees C - 220 degrees C 80 degrees C - 180 degrees C can be preferably obtained by mixing preferably especially at the temperature of the range of 100 degrees C - 160 degrees C.

[0105]

Theoretically, homogenization of mixture increases with the energy to supply. This means that homogenization of thermoplastic starch mixture is improved with the high energy input to the inside of a mixing unit.

[0106]

However, when the extent of the mechanical energy introduced through the mixing unit is too large, it may not convert into heat energy but it may cause an inconvenient temperature rise. In order to prevent this, a suitable cooling thermostat can be used.

[0107]

The thermoplastics mixture which can be obtained by mixing using a high shearing-mixing unit according to another deformation of this invention can be offered, and the energy introduced into mixture in this case can be guided especially from the energy of the used processing machine. In this way, it can process, especially using the equipment with which the torque of the range of 5-300Nm

(1Nm) is supplied to the plasticization member. If it processes with the torque of the range of 10-100Nm, it will have become clear that it is convenient. It is desirable to process with the torque of the range of 20-40Nm.

[0108]

If the component of the mixture of invention is mixed and it homogenizes by plastic working machines, such as a book, for example, an extruder, a kneading machine, or same unit, mechanical energy will be especially desirable thermally and it will be incorporated by mixture.

[0109]

The approach of this invention can be preferably enforced with one shaft or a twin screw extruder. These consist of each housing equipped with the jacket in which temperature-accommodation is possible. Although there is no limitation in the design of a screw, it can have the transportation member which has a shearing edge, a kneading member, and/or a mixed member in arbitration. In order to govern and control the residence time and characteristics of mixing, it is also still more possible to use a baffle or a feedback member in a partition in part at least, and it is common to be [ of an extruder ] convenient.

[0110]

Component (A) The mixed sequence foreword of - (F) does not usually influence especially the property of the obtained thermoplastics mixture. However, when a phosphate component was added together with a starch component (B), and mixing with a component (A), and (B) and a phosphate component was carried out at least using heat and mechanical energy, it became clear that it is convenient.

[0111]

This approach differs from the essence of the conventional technique, and effectiveness clearly. When phosphoric acid, its conventional salt, or conventional ester was used as a modifier in manufacture of the thermoplastics mixture of the starch base, the starch grain child was denaturalized always directly completely [ and ]. In other words, according to plasticization, denaturation had occurred, before carrying out collapse or the DESUTORAKU tea ring of the particle.

[0112]

this and a contrast target -- the approach of this invention -- a starch grain child's front face -- not denaturalizing -- the whole of a starch molecule -- it can denaturalize certainly [ it is desirable and ] on a starch trunk. The product of a suitable property is obtained by this.

[0113]

For example, while processing with homogenization or the mixing unit of a kneading machine or an extruder, it becomes possible to prevent the reaction under alkalinity - acidity conditions substantially using starch, the derivative of starch, or mixed protein by adding a phosphate component, and it is thought that extent of bridge formation of a reaction can be made low. This means that the denaturation of a polymer trunk is dominance. By controlling a reaction well, it is also possible to add the plasticizer which has the high rate of hydroxyl or other hydrogen bond radicals, and a carbon atom with the sufficient result, and to combine a plasticizer with a starch trunk by the reaction of phosphate. It can decrease after all that a plasticizer shifts from mixture especially at the time of processing by this, and the DESUTORAKU tea ring (a starch grain child's collapse) of starch can be made possible, without barring a plasticization operation of a plasticizer to coincidence. However, although the reaction in which the result by which knowledge was carried out unexpectedly occurs can be interpreted in this way, an interpretation of other candidates is not excepted.

[0114]

The thermoplastic shaping constituent of this invention is processible into a product with a well-known art. For example, it can granulate or pelletize in the 1st step.

[0115]

This invention relates also to the granule which can be obtained from the thermoplastics mixture of this invention by extrusion and pelletizing in this way.

[0116]

Furthermore, it is possible to obtain the quick biodegradability mold goods or the quick sheet equipped with the outstanding mechanical property by direct [ of a thermoplastics granule ] or playback melting

processing.

[0117]

Finally, especially this invention also includes use of the thermoplastics mixture for manufacturing mold goods or a sheet.

[0118]

In this way, the product of this invention covers many possible applications very much as a whole. As these examples, paper and the adhesives for corrugated plates, the mold goods manufactured with injection molding, and the slow-release ingredient which usually controlled emission nature, such as the film as a lamination especially a sheet, wrapping, a bag, other active ingredients used in an active ingredient especially drugs, an insecticide, or agriculture, fertilizer, and perfume, are especially mentioned as a rod, a pipe, a bottle, a capsule, a granule, a food additive, coating, or a separate film. It is possible also to the active ingredient which should be emitted from a film, a sheet, a tablet, a particle, a particle, a rod, other extrusion objects, or other mold goods.

[0119]

The product obtained from the thermoplastics mixture of this invention, for example, mold goods, and a sheet are essentially biocompatibility, and it is edible suitably, namely, there is no failure to the edible package by food packing.

[0120]

The food packing relevant to this shall be consumed, in case the inner surface contacts food continuously and consumes food, for example, it shall mean either a tube ingredient casing or coating as the secondary package (secondary packaging) which contacts only a target temporarily. Therefore, the package is suitable for fruit, an egg, a cheese head, a confectionery product, a cake, Cookie or a fizz tablet, a drink, meat, a sausage product, and roast meat especially.

[0121]

Although the mold goods which can be obtained from the thermoplastics shaping constituent of this invention are not limited to the use combined with a temporary product, they are applicable also to temporary use for protecting the consumer goods and capital goods at the time of transportation or storage. Protection from an operation of climate which is generated at the time of the automobile transportation turned to a foreign country especially in relation to this can be considered.

[0122]

There are an absorbent, sweat picking powder, etc. as a still more desirable application.

In a specific mode, the thermoplastics mixture of this invention is used for manufacturing the mold goods for controlling emission of active ingredients, such as a tablet or a coated tablet agent.

[0123]

Another suitable and especially desirable use of this invention is related with manufacture of suitable mold goods to manufacture solid mold goods, entrainment mold goods, or its combination.

[0124]

Another outstanding use of the thermoplastics mixture of this invention is manufacture of the sheet used in agriculture.

[0125]

In another specific mode, this invention offers use of the thermoplastics mixture for manufacturing the sheet used on a food-grade way.

[0126]

Specific use of the thermoplastics mixture of this invention is manufacturing the sheet used by secondary food packing.

[0127]

Manufacture of the sheet used as still more desirable use of the thermoplastics mixture of this invention as food packing which food and all front faces contact is mentioned.

[0128]

Finally, especially convenient use of the thermoplastics mixture of this invention is manufacture of the flat used as food casing of a sausage and a cheese head, or a tubular sheet.

[0129]

In order to make a specific application suit, when required for the granule obtained from it at the time of manufacture of the thermoplastics mixture of this invention, or mold goods, it is also possible to add a suitable ingredient.

[0130]

This kind of ingredient is essentially well-known. As these examples, there are fiber, a cross linking agent, protein, water repellent, lubricant, synthetic plastics, etc.

[0131]

Quantity data the starch to be used starch (A), i.e., a component, reach, and use weight of (B) as the base suitably. However, these data may be changed depending on a requirement.

[0132]

For example, in order to make a mechanical strength increase, it is possible to mix fiber, such as a cotton fiber, hemp fiber, and a cellulose, in 20 to 45% of the weight of an amount preferably five to 70% of the weight.

[0133]

The cross linking agent which can be used is the same as that of what was described above in relation to plasticization. As a desirable example, there is dicarboxylic acid, dialdehydes especially a glyoxal and glutaraldehyde, diisocyanate and diepoxide, for example, ethylene glycol diglycidyl ether, or poly phosphate.

[0134]

It contributes to a cross linking agent improving a water resisting property. These are usually preferably used in 0.5 - 3% of the weight of an amount 0.1 to 10% of the weight.

[0135]

For example, it is also possible to add protein which was mentioned above especially casein, gelatin, an soybean, wheat, and green-peas protein. An addition is usually 3 to 10 % of the weight preferably two to 40% of the weight.

[0136]

As an additive of the addition which can be indicated, there are the water repellent and/or lubricant of common use, and these are preferably used in 3 to 6% of the weight of an amount two to 12% of the weight.

[0137]

For example, it is possible to add lubricant, in order to improve the strippability of food packing, such as sausage casing. These have useful effectiveness also about a water resisting property.

[0138]

the above plasticizers, for example, glycerol, or a citric acid -- the amount of common use -- for example, it can add at 5 to 20 % of the weight preferably five to 40% of the weight.

[0139]

By adding a plasticizer, the ductility of the package for example, for sausage casing can be raised especially.

[0140]

There is a synthetic polymer as a suitable additive which can furthermore be considered. There is polyamides flexible and tough as a suitable example, polyester, polyolefines, ethylene / acrylic ester / maleic-anhydride copolymers, or a polyvinyl pyrrolidone.

[0141]

Desirable polyolefines are low density polyethylene or polypropylene. The amount of a synthetic polymer is 10 to 40 % of the weight preferably five to 50% of the weight suitably.

[0142]

The mold goods obtained from the thermoplastics mixture of this invention can be processed or combined with the mold goods or the sheet manufactured from the biopolymer using a well-known approach. For example, it is possible to apply coating well-known to cellulose hydrate casing or a sinking-in object to the mold goods or the sheet obtained by this invention. Especially this is related

with using it as food casing.

[0143]

The following examples explain the theme of this invention.

in of the glucan which uses the amylomaize sucrase refined insufficiently [ example / 1 / example ] vitro manufacture In order to make extracellular amylomaize sucrase activity discover, the transformation of the E.coli cell was carried out by the standard method which uses a vector pNB2. YT culture medium (100microg [/ml ] ampicillin) was inoculated to the colony of the transformant. The cell was incubated at 37 degrees C overnight, agitating continuously (rotation agitator; 150-200rpm). Subsequently, the spin down of the cell was carried out (30 minutes, 4 degrees C, 5500rpm, JA10Beckmann rotor). It sterilized by filtering supernatant liquid through 0.2-micrometer filter (Schleicher&Schuell).

[0144]

Subsequently, supernatant liquid was condensed 200 times under pressurization (p=3bar) using the Amicon chamber (YM30 film of the exclusion size of 30kDa, product made from Amicon). This condensed supernatant liquid was added in 50ml (5% sucrose in the sodium-citrate 50mM buffer solution, pH6.5) of sucrose solutions. The complete-mixing object was incubated at 37 degrees C. White insolubility polysaccharide formed.

in of an example 21 and 4-alpha-D-poly glucan Scale-up of vitro manufacture It installed in 15l. container which sterilized 10l. of concentration sucrose solutions by the using-commonly method 20% (wet sterilization in this case). The enzyme extract containing the amylomaize sucrase was added at once. The enzyme activity in this experiment was 14.5 units determined as the example 3 by the approach of a publication. Equipment is similarly equipped with the sterilization glass shaft / bearing stirrer. The container was cooled and it incubated at 37 degrees C. The white particle and the flake formed after several [ only ] minutes. The reaction was suspended 216 hours after. Precipitation was carried out the \*\* exception, it washed twice with water, and the sugar and unreacted sucrose of low molecular weight were removed from 1 and 4-alpha-D-poly glucan. Subsequently, it washed further 5 times. Aquosity washingses were collected and evaporation \*\*\*\* was carried out by the rotary evaporator. A 90g (it is 5% yield, using the used sucrose as the base) solid-state remains, and this is equivalent to a part for oligomer 1 and 4-alpha-D-poly glucan. The residue which remains on a filter was dried applying a vacuum at 40 degrees C among desiccation oven. Weight was 786g. This is equivalent to 39% of yield of 1 and 4-alpha-D-poly glucan. Residue was dried like \*\*\*\*. Thus, the obtained 1 and 4-alpha-D-poly glucan can be directly used for analysis investigation and manufacture of a blend object. Detection of the amylomaize sucrase activity in the culture-medium supernatant liquid of the transformation E.coli cell cultivated under the nonexistence of example 3 sucrose In order to make extracellular amylomaize sucrase activity discover, the transformation of the E.coli cell was carried out by the standard method which uses a vector pNB2. YT culture medium (100microg [/ml ] ampicillin) was inoculated to the colony of the transformant. The cell was incubated at 37 degrees C overnight, agitating continuously (rotation agitator; 150-200rpm). Subsequently, the spin down of the cell was carried out (30 minutes, 4 degrees C, 5500rpm, JA10Beckmann rotor). It sterilized by filtering supernatant liquid through 0.2-micrometer filter (Schleicher&Schuell).

1) The amylomaize sucrase activity was detected by incubating supernatant liquid on a sucrose-content agar plate. About this purpose, 40micro of supernatant liquid I was installed on punching of an agar plate (5% sucrose in 50mM sodium-citrate buffer solution, pH6.5), and it incubated at 37 degrees C for at least 1 hour. Detection of a resultant in which the catalysis was carried out by the amylomaize sucrase was carried out by exposing and dyeing it an iodine steam. The existing resultant is colored blue.

2) Or after carrying out an incubation with sucrose, detection of a resultant and the fractionation of the protein of the supernatant liquid by the gel electrophoresis in natural gel detected the amylomaize sucrase activity in gel. Fractionation of the 40-80micro of the supernatant liquid I was carried out by the gel electrophoresis of 100V about this purpose on 8% natural polyacrylamide gel (0.375M tris, pH8.8). Subsequently, gel was made the balance twice for 15 minutes by 100ml (pH6.5) of 50mM sodium-citrate buffer solutions, and it incubated at 37 degrees C overnight in 6.5/5% sucrose of sodium-citrate buffer solutions pH. In order to visualize a resultant from the reagin in which the catalysis was carried

out by the amyloamylase, gel was rotated in the Lugol solution. The band which has the amyloamylase activity shows coloring of strong blue.

Characterization of the resultant compounded by the amyloamylase from example 4 example 1 The insoluble sexual response product indicated in the example 3 is 1M. It was solubility at NaOH.

Characterization of the resultant was carried out by measuring the maximum absorption. It is 1M in about 100mg (humid weight) of isolated resultants about this purpose. NaOH It was made to dissolve in 200microl and diluted with H<sub>2</sub>O to 1:10. 0.1M NaOH 900microl and 1ml of Lugol solutions were added to 100micro of this diluent l. The 400-700nm absorption spectrum was measured. Max was 605nm (the maximum absorption of an amylose: about 614nm).

[0145]

CARBIOPAC of the reaction mixture from an example 3 What not only an insoluble product but the soluble product formed the HPLC analysis on PA1 column (DIONEX) for was shown. These were short chain monosaccharides. The chain length in this case was about 5 - about 50 glucose units. However, the shorter molecule and the longer molecule were also detectable with small quantity. Available analytical method was not able to be used to detect branching in the compound product.

Characterization of the water-insoluble sexual response product compounded by the amyloamylase from example 5 example 2 Poly glucan 2mg from an example 2 was dissolved into dimethyl sulfoxide (DMSO) at the room temperature. This solution was filtered through 2-micrometer filter, and it poured into gel permeation chromatography. DMSO was used as an eluate. Signal reinforcement was measured using RI detector and it evaluated by comparing with a pullulan criterion (product made from Polymer Standard Systems). The rate of flow was a part for 1.0ml/. It was shown by measurement that they are the number average of 8,900dalton and the weighted mean of 24,000dalton. This is equivalent to polydispersity 2.7.

Characterization of the water-soluble resultant compounded by the amyloamylase from example 6 example 2 Characterization of the water-soluble materials of 1 and 4- $\alpha$ -D-poly glucan manufactured at the biocatalyst-reaction which uses the amyloamylase was carried out by matrix-assisted laser desorption / ionization mass spectroscopy (MALDI-MS). The used equipment is Bruker. Reflex It was II (trademark) (time-of-flight:TOF). This equipment was operated with the LSI nitrogen laser which offers the pulse maintained for 3ns with the energy of about 250microJ with the wavelength of 337nm. The laser beam was doubled on the sample of a 50micrometerx100micrometer dimension. The obtained energy was abbreviation 10MWcm<sup>-2</sup>. Desorption ion was accelerated to the energy of 35keV(s). The sample was measured in reflectron (reflectron) mode and this detected the oligomer component.

[0146]

It is the following, and the sample was made and manufactured. 10micro [ of polymer 10in tetrahydrofuran (THF)-4 molar solution ] l was added to 10micro [ of 0.1 molar solution of the matrices 1 and 8 in a tetrahydrofuran, and 9-trihydroxy anthracene (product made from Aldrich) ] l. THF 1micro of solutions l of 5g of 1l. intermediate ion-ized agent silver tri-fluoroacetate (product made from Aldrich) was added. 1micro of \*\*\*\*\* l was installed on the target of a mass spectrometer, and it was made to dry by introducing airstream as early as possible. The mass spectrum was measured as an average of a 200 laser pulse in all. It is possible low-grade as an internal standard and to use an oligomer saccharide. It was a glucose, D-(+)-maltose monohydrate, a maltotriose, maltotetraose, maltopentaose, and the malto hexose (product made from Fluka) that were used in the case of 1 and 4- $\alpha$ -D-poly glucan.

[0147]

By measurement, peak distribution was the range below 4000 m/z (mass overcharge). Max was in both a low-molecular-weight field (a monomer, dimer) and about 1500 m/z. The repeat unit acquired from the distance between two approaching peaks was 162 g/mol. By the high resolution of a low-molecular-weight field, the strongest peaks were 203 g/mol. The remainder was 41 g/mol when the monomeric unit was lengthened. Since a hydrogen atom and hydroxyl are end groups of 1 and 4- $\alpha$ -D-poly glucan, it is thought that residual 23 g/mol (18 g/mol of 41 g/mol-water) originates in unevenly distributed sodium. Therefore, enrichment of the buffer solution (sodium citrate) used by biotechnology transformer

hoe MESHON was carried out by the washing approach in the fraction of a water-soluble polymer content. When data with the indeterminacy in which a low-molecular-weight part exists were evaluated, Mn was about 1800 g/mol and Mw was the value of 2400 g/mol.

Manufacture of the blend in which melting-processing of an example 71, 4-alpha-D-poly glucan, and a Polly epsilon-caprolactone is possible The commercial kneading unit (Brabender kneader) was used. The kneading unit was heated at 100 degrees C. 1 and 4-alpha-D-poly glucan 20g was added to the kneading unit of an actuation condition. It added and 20g of water was homogenized with the introduced polymer. Polly epsilon-caprolactone (P Tone 787 polymer of marketing made from Union Carbide Corporarion) 20g was added after about 5 minutes, and the constituent was kneaded until it became homogeneity. In this case, it took about 20 minutes. The constituent was taken out while equipment was in the heating condition. The product was white and opaque. The thermoplastics constituent was further processed into the granule after cooling. Manufacture of the blend in which melting processing of an example 81, 4-alpha-D-poly glucan, and xanthene is possible It experimented in the publication on the example 7. Mixture consisted of 1 and 4-alpha-D-poly glucan 27g, 15g [ of water ], and glycerol 15g, and xanthene 3g (xanthene rubber made from Aldrich).

[0148]

It took out as written [ of an example 7 ]. The constituent was a thin beige color. A product can be directly used, in order to process it further.

Manufacture of the blend which can melting process an example 91, 4-alpha-D-poly glucan, and polyvinyl alcohol It experimented in the publication on the example 7. Mixture consisted of 1 and 4-alpha-D-poly glucan 30g and 12g of water, and polyvinyl alcohol 15g (Mowiolmade from Hoechst AG 26 -88).

[0149]

It took out as written [ of an example 7 ]. The constituent was white and opaque. A product can be directly used, in order to process it further. Since such mixture was used as nutrition culture media, such as a fungus, it became clear further at the time of a kneading process that it is suitable for mixture in adding a little (about 2%) sorbic acid.

Manufacture of an example 101, 4-alpha-D-poly glucan, and the blend in which melting processing of a carrageenan is possible It experimented in the publication on the example 7. Mixture consisted of 1 and 4-alpha-D-poly glucan 27g, 15g [ of water ], and glycerol 15g, and carrageenan 3g (product made from Sigma).

[0150]

It took out as written [ of an example 7 ]. The constituent was viscosity in gray. A product can be directly used, in order to process it further.

Manufacture of the blend in which melting processing of an example 111, 4-alpha-D-poly glucan, and gelatin is possible The compound was manufactured in the kneading unit as the example 7. The kneading unit was heated at 100 degrees C. When a kneading unit was in an actuation condition, gelatin 6g (Type II made from Sigma) was added. Subsequently, it added and 6g of water was homogenized with the introduced polymer. 1 and 4-alpha-D-poly glucan 18g was added after about 5 minutes. Kneading time amount until it becomes homogeneity was 10 minutes. Mixture was light brown color because of gelatin. Mixture was taken out while equipment was in the heating condition. A hard constituent can be further covered over research (for example, water resisting property) after cooling. the thermoplasticity manufactured in the example 12 example 7 -- manufacture of the sheet by the press approach from 1 and 4-alpha-D-poly glucan mixture A constituent given in an example 7 is processed into a sheet by the press approach. For this reason, the commercial press made from Schwabenthan (Polystat200S) was used. The preheating of the press was carried out to 100 degrees C. The sample was prepared by the sandwiches approach between the fiber-strengthening sheets of two sheets of the polytetrafluoroethylene (Teflon: trademark) detached and held in about 100-micrometer thickness with the metal frame. About 2g of constituents manufactured by the kneading in a plane was set in the center of the lower sheet for preparation. The sample was held for 5 minutes at 100 degrees C under the pressure of 1t. Subsequently, this sample was pressed for 5 minutes at 100 degrees C under 10t



pressurization. Under [ by the geometry of the used press, this is equivalent to pressure 200bar ]. The press was detached, and in order to cool a sample, it shifted to another press. The press for cooling is Robert. Fuchs Hydraulische Maschinen und It was a water-cooled press made from Werkzeuge. Pressure 50bar was applied for 2 minutes between cooling processes. It can take out in order to study a sample further.

Manufacture of the blend in which melting-processing of starch different from an example 131 and 4-alpha-D-poly glucan is possible It experimented as written [ of an example 7 ]. Mixture consisted of 1 and 4-alpha-D-poly glucan 27g, 15g [ of water ], and glycerol 15g, and corn starch (National Starch) 3g. [0151]

It took out as written [ of an example 7 ]. A product can be directly used, in order to process it further. Manufacture of the blend which can melting-process an example 141, 4-alpha-D-poly glucan, and the biodegradability compound in which a composite is possible It experimented as written [ of an example 7 ]. Mixture consisted of 1 and 4-alpha-D-poly glucan 27g, 15g [ of water ], and glycerol 15g, and 02U10g of Mater-B (product made from Novamont) types ZF. It took out as written [ of an example 7 ]. The constituent was a thin beige color. A product can be directly used, in order to process it further. 1 for processing it further using example 15 twin screw extruder, manufacture of the mixture of 4-alpha-D-poly glucan and an additive Potato starch 1kg (for example, Toffena made from Sudstarke: potato powder of a trademark) and 1 and 4-alpha-D-poly glucan 0.25kg were mixed together, and it homogenized manually. (When the particle size of the polymer to be used is greatly different mutually, it is suitable if a mixer (for example, the usual kitchen gadgetry is enough for the amount of publications) is used.) Subsequently mixture (glycerol 300g and glyoxal 1g (40% concentration water solution)) was added slowly. Mixture was kneaded manually in the meantime. After addition was completed, it was massive [ comparatively big ] very on viscosity [ time / of kneading process initiation / constituent ]. Although the constituent became the impalpable powder dried rapidly while homogenizing, starch and an amylose depend this on having adsorbed the polar additive. Thus, the manufactured mixture can be directly used for processing it further with an extruder. [0152]

The natural water content of starch was enough for plasticization.

Manufacture of the extrusion sheet from the 1 and 4-alpha-D-poly glucan which uses example 16 twin screw extruder, potato starch, a plasticizer, and a cross linking agent This experiment was conducted with the polymer mixture manufactured in the example 15. The experiment was conducted with the twin screw extruder (Haake Pheomex PTW 25/28p). the used screw -- a cone -- it was the thing of the standard design of a variant. The extruder was equipped with four heating components which can be moved variously. In all cases, processing temperature was 140 degrees C. The temperature profile was recorded on-line using commercial software. The melting temperature of a die was [ on the average ] higher than the temperature of a heating component 10 degrees C. Rotational speed was 25 revolutions per minute. An extrusion object comes out through the so-called slit die of 0.2mm height (accommodation of 0.2mm - 1.0mm is possible for height) by 100mm width of face. The extruder was moved so that the matter might serve as a suitable amount at remarkable overfeeding, i.e., a supply edge. Fixed supply was secured by the upside plunger. It must take care so that the flow velocity of the matter may become fixed as much as possible. The plunger consisted of heavy plastics (or wood) so that a metal might not be worn out by the corresponding tool. [0153]

The extrusion object of the cloudy milk white - a beige color came out of the die at first after [ of the beginning ] 10 minutes. The extruded film was very flexible at first. The extrusion object was immediately solidified in air. This was further transported with the down-stream conveyor belt. An extrusion ribbon will be torn if there is a defect. Although the extruded film was elasticity in the state of incubation, this property fell visibly in the cooling process. Thus, the obtained sample can be applied to measurement of the further analysis, for example, a water resisting property, and a mechanical property, without processing further (washing or surface finish).

Manufacture of the 1 and 4-alpha-D-poly glucan which uses example 17 twin screw extruder, potato

starch, and the extrusion sheet from a plasticizer It experimented on the example 16 like the publication. The used mixture was manufactured like the example 15 and consisted of potato starch 1kg (for example, Toffena made from Sudstarke: potato powder of trademark), 1, and 4-alpha-D-poly glucan (amylose) 0.5kg, and glycerol 500g.

[0154]

The extruder was moved so that the mixture of the amount of supply (suitable for the product made from Haake, powder, and a granule) of late constant speed might be measured with a 2 shaft screw at undershirt feed, i.e., a supply edge.

[0155]

The extrusion product was a smooth bright film. This film was a little amber and very flexible. After were about 1m away and carrying out air cooling on a conveyor belt, the film was rolled round to the equipment (the product made from Haake, taking over roll with a winder) of a suitable addition. A rolling-up film can be opened on a flat sheet without a tear. It can inquire directly further with this ingredient.

Manufacture of the extrusion tubed strand of the mixture of an example 181, 4-alpha-D-poly glucan, green-peas starch, and a plasticizer and a cross linking agent The mixture used in this experiment was manufactured in the extrusion unit. Extruder capacity was about 4l. The preheating of the extrusion unit was carried out at 120 degrees C (steamy heating). Green-peas starch 0.8kg and 1 and 4-alpha-D-poly glucan 0.2kg were introduced, and, subsequently 500g of water was added at once. The time amount taken to obtain homogeneity mixture was about 20 minutes. Subsequently, glycerol 500g was added at once. The time amount taken to become homogeneity was about 20 minutes similarly. Finally all (40% concentration water solution) of glyoxal 100g were added at once. The constituent was kneaded for further 5 - 10 minutes. The constituent was swollen suddenly in the meantime. The constituent was taken out from the kneading unit and ground mechanically.

[0156]

It experimented on the example 16 like the publication. However, the places which sandwiched the die of a round intercept instead of the slit die differed. This is suitable for consisting of metal equipment of a tubed orifice and manufacturing a continuation strand. The diameter of an orifice was 0.5mm. Supply edge temperature was 90 degrees C. Another heating component was operated at 140 degrees C like an example 12. The extruder was operated by overfeeding.

[0157]

the strand which came out of the cone die after about 5 minutes -- amber - it was deep brown. The front face was coarse and had bloomed cloudy a little. It was transparent clearly at the point which the strand fractured. A strand can be adjusted to a suitable gestalt to process it further in conveyor-belt (air dried) back pelletizing Rhine.

Manufacture of the blown film from an example 191 and a 4-alpha-D-poly glucan blend A granule-like blend object can be processed by the extrusion-blow-molding system as follows.

[0158]

It is convenient, when it carries out by the quiescent state with polypropylene (PP) and high density polyethylene (LDPE) first, temperature is subsequently lowered gradually and it is made the maximum temperature of 160 degrees C. It took for operating a machine and 1 and 4-alpha-D-poly glucan mixture was supplied as a granule (example 7) or powder (example 15). This is carried out with a capacity metering device. In the meantime, it was suitably parallel and a reactant additive, for example, surface denaturation, or the reagents for bridge formation (for example, polyphosphoric acid sodium, a glyoxal, etc.) were measured so that thermoplasticity might not be spoiled as much as possible. PP and LDPE when carrying out preparatorily were discarded. The thermoplastics granule was processed by the well-known approach (a "double bubble" or "extrusion bubble"). an extension process -- a compression gas -- it is an air cushion preferably, and it carried out so that the range of the draw ratio of a lengthwise direction and a longitudinal direction might be 2-4. Extension of a lengthwise direction can be especially given with the tensile force of a taking over roll pair. In order to improve the dimensional stability of blown film, the heat setting area which uses hot blast for the degree of an extrusion phase as a heat-

conduction medium was continued. The biaxially oriented film was rolled round by the reciprocating motion winder.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

- [Claim 1] (A) 1, the 4-alpha-poly glucan 100 weight section which were manufactured in biocatalyst, The water of sufficient amount to plasticize (C) mixture below the different polymer matter 400 weight section from (B) and (A) in which melting-processing is possible, (D) 10 weight section - (A), and at least one sort of plasticizers of the amount below one half of all the weight sections of (B), (E) Below the additive ((A) + (B)) weight section of other common use however a component (A), and the moisture content of (B) are thermoplastics mixture which manufactures correction \*\*\*\* to zero by count, and uses as the base the biopolymer which can be obtained by mixing suitably.
- [Claim 2] Thermoplastics mixture according to claim 1 obtained by 1 manufactured in biocatalyst, and the biotransformation for which 4-alpha-poly glucan uses a glycosyltransferase.
- [Claim 3] Thermoplastics mixture according to claim 2 from which the 1 and 4-alpha-poly glucan manufactured in biocatalyst is obtained by the biotransformation using the amylomaize sucrase.
- [Claim 4] Thermoplastics mixture according to claim 2 from which the 1 and 4-alpha-poly glucan manufactured in biocatalyst is obtained by the biotransformation using a phosphorylase.
- [Claim 5] > Thermoplastics mixture of the publication of the 1st [ or more ] term of claim 1-4 which can be obtained by mixing at the temperature of the range of 60 degrees C - 200 degrees C.
- [Claim 6] It is the thermoplastics mixture of the publication of the 1st [ or more ] term of claim 1-5 which can mix and obtain in the high shear churning unit which has a plasticization member, and can attain preferably 10-100Nm of torque of the range of 20-40Nm by the plasticization member.
- [Claim 7] Thermoplastics mixture given in any 1 term of claims 1-6 which mixes water in 3/4 or less amount of all the weight sections of 1 weight section - (A) and (B).
- [Claim 8] (A) 1, the 4-alpha-poly glucan 100 weight section which were manufactured in biocatalyst, The water of sufficient amount to plasticize (C) mixture below the different polymer matter 400 weight section from (B) and (A) in which melting-processing is possible, (D) 10 weight section - (A), and at least one sort of plasticizers of the amount below one half of all the weight sections of (B), (E) Suitably, below the additive ((A) + (B)) weight section of other common use, a component (A) and the moisture content of (B) manufacture correction \*\*\*\* to zero by count, and mix it together, and it is an elevated temperature preferably. Thermoplastics mixture which uses as the base at coincidence thermal and the biopolymer plasticized by introducing mechanical energy using shearing force.
- [Claim 9] The granule obtained from thermoplastics mixture according to claim 1 to 7 by extrusion and pelletizing.
- [Claim 10] The biodegradability mold goods or the sheet containing thermoplastics mixture according to claim 1 to 7.
- [Claim 11] Use of the thermoplastics mixture according to claim 1 to 7 for manufacturing mold goods or a sheet.
- [Claim 12] Use of the thermoplastics mixture according to claim 1 to 7 for manufacturing the mold goods which emit an active ingredient gradually.
- [Claim 13] Use of the thermoplastics mixture according to claim 1 to 7 for manufacturing solid mold

goods, a blow molding article, or its combination.

[Claim 14] Use of the thermoplastics mixture according to claim 1 to 7 for manufacturing the sheet used in agriculture.

[Claim 15] Use of the thermoplastics mixture according to claim 1 to 7 for manufacturing the sheet used on a food-grade way.

[Claim 16] Use of the thermoplastics mixture according to claim 1 to 7 for manufacturing the sheet used by food packing.

[Claim 17] Use of the thermoplastics mixture according to claim 1 to 7 for manufacturing the sheet used by the food packing which food and all front faces contact.

[Claim 18] Use of the thermoplastics mixture according to claim 1 to 7 for manufacturing the flat or tubular sheet used as food casing for a sausage and cheese heads.

[Claim 19] Use of the thermoplastics mixture according to claim 1 to 7 for manufacturing a primary protection sheet.

[Claim 20] Use of 1 and 4-alpha-poly glucan manufactured like biocatalyst for manufacturing the thermoplastics mixture of a publication in any 1 term of claims 1-7.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-509528

(P2001-509528A)

(43) 公表日 平成13年7月24日 (2001.7.24)

(51) Int.Cl. <sup>1</sup>	識別記号	P I	チーコード* (参考)
C 0 8 L 5/00		C 0 8 L 5/00	2 B 0 2 4
C 0 8 J 3/20	C F J	C 0 8 J 3/20	C F J Z 4 B 0 6 4
5/18	Z A B	5/18	Z A B 4 P 0 7 0
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 F 0 7 1
C 1 2 P 19/04		C 1 2 P 19/04	Z 4 J 0 0 2

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-502109 (P2000-502109)  
 (86) (22) 出願日 平成10年6月29日 (1998.6.29)  
 (85) 翻訳文提出日 平成12年1月11日 (2000.1.11)  
 (86) 国際出願番号 P C T / E P 9 8 / 0 3 9 6 0  
 (87) 国際公開番号 W O 9 9 / 0 2 6 0 0  
 (87) 国際公開日 平成11年1月21日 (1999.1.21)  
 (31) 優先権主張番号 1 9 7 2 9 2 7 3 . 9  
 (32) 優先日 平成9年7月9日 (1997.7.9)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)  
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), AU, CA, C N, CZ, HU, JP, KR, NO, PL, US

(71) 出願人 アヴェンティス・リサーチ・ウント・テク  
 ノロジーズ・ゲーエムベーハー・ウント・  
 コー・カーゲー  
 ドイツ連邦共和国デー-65926 フランク  
 フルト・アム・マイン  
 (72) 発明者 ベングス, ホルガー  
 ドイツ連邦共和国デー-60598 フランク  
 フルト・アム・マイン, ビンディングシュ  
 トラーセ 3  
 (72) 発明者 グランデ, ユルゲン  
 ドイツ連邦共和国デー-65512 パート・  
 ソーデン, アム・ヒューベンブッシュ 36  
 (74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカンベースの熱可塑性樹脂混合物、その製造法及びその使用

(57) 【要約】

本発明は、

(A) 生体触媒的に製造した1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカン100重量部、

(B) (A) とは異なる溶融加工可能なポリマー材料400重量部以下、

(C) 混合物を可塑化するのに十分な量の水、

(D) 10重量部〜(A) と (B) の全重量部の半分以下の量の少なくとも1種の可塑剤と、

(E) 好適には他の慣用の添加剤 ((A) + (B)) 重量部以下、但し、成分 (A) と (B) の水分量は計算によりゼロに修正する

を製造し、混合することにより得ることができ、但し、可塑化は熱的及び機械的エネルギーの導入により実施する、バイオポリマーをベースとする熱可塑性樹脂混合物、本質的に生分解性の成形品及びシートを製造するための該混合物の使用、並びに該混合物の製造方法に関する。

(2)

特表2001-509528

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 生体触媒的に製造した1, 4- $\alpha$ -ポリグルカン100重量部、

(B) (A)とは異なる溶融-加工可能なポリマー物質400重量部以下、

(C) 混合物を可塑化するのに十分な量の水、

(D) 10重量部～(A)と(B)の全重量部の半分以上の量の少なくとも1種の可塑剤と、

(E) 好適には他の慣用の添加剤((A)+(B))重量部以下、但し、成分(A)と(B)の水分量は計算によりゼロに修正する  
を製造し、混合することにより得ることができるバイオポリマーをベースとする熱可塑性樹脂混合物。

【請求項2】 生体触媒的に製造した1, 4- $\alpha$ -ポリグルカンがグリコシルトランスフェラーゼを使用するバイオトランスフォーメーションにより得られる、請求項1に記載の熱可塑性樹脂混合物。

【請求項3】 生体触媒的に製造した1, 4- $\alpha$ -ポリグルカンがアミロスクラーゼを用いるバイオトランスフォーメーションにより得られる、請求項2に記載の熱可塑性樹脂混合物。

【請求項4】 生体触媒的に製造した1, 4- $\alpha$ -ポリグルカンがホスホリラーゼを用いるバイオトランスフォーメーションにより得られる、請求項2に記載の熱可塑性樹脂混合物。

【請求項5】 >60℃～200℃の範囲の温度で混合することにより得ることができる、請求項1～4の1項以上に記載の熱可塑性樹脂混合物。

【請求項6】 可塑化部材を有する高剪断攪拌ユニットで混合して得ることができる、可塑化部材によって10～100Nm、好ましくは20～40Nmの範囲のトルクを達成することができる、請求項1～5の1項以上に記載の熱可塑性樹脂混合物。

【請求項7】 1重量部～(A)と(B)の全重量部の3/4以下の量で水を混合する、請求項1～6のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂混合物。

【請求項8】 (A) 生体触媒的に製造した1, 4- $\alpha$ -ポリグルカン100

(3)

特表2001-509528

重量部、

(B) (A)とは異なる溶融加工可能なポリマー物質400重量部以下、

(C) 混合物を可塑化するのに十分な量の水、

(D) 10重量部～(A)と(B)の全重量部の半分以上の量の少なくとも1種の可塑剤と、

(E) 好適には他の慣用の添加剤((A)+(B))重量部以下、但し、成分(A)と(B)の水分量は計算によりゼロに修正する

を製造し、一緒に混合し、好ましくは高温で、同時に剪断力を使用して熱的及び機械的エネルギーを導入することによって可塑化する、バイオポリマーをベースとする熱可塑性樹脂混合物。

【請求項9】 請求項1～7に記載の熱可塑性樹脂混合物から押出、及びペレット化によって得られるグラニュール。

【請求項10】 請求項1～7に記載の熱可塑性樹脂混合物を含む生分解性成形品またはシート。

【請求項11】 成形品またはシートを製造するための請求項1～7に記載の熱可塑性樹脂混合物の使用。

【請求項12】 活性成分を徐々に放出する成形品を製造するための請求項1～7に記載の熱可塑性樹脂混合物の使用。

【請求項13】 中実成形品、ブロー成形品またはその組み合わせを製造するための請求項1～7に記載の熱可塑性樹脂混合物の使用。

【請求項14】 農業で使用するシートを製造するための請求項1～7に記載の熱可塑性樹脂混合物の使用。

【請求項15】 食品用途で使用するシートを製造するための請求項1～7に記載の熱可塑性樹脂混合物の使用。

【請求項16】 食品包装で使用するシートを製造するための請求項1～7に記載の熱可塑性樹脂混合物の使用。

【請求項17】 食品と全ての表面が接触する食品包装で使用するシートを製造するための請求項1～7に記載の熱可塑性樹脂混合物の使用。

【請求項18】ソーセージ及びチーズ用の食品ケーシングとして使用するフ



(4)

特表2001-509528

ラットまたはチューブラシートを製造するための請求項1～7に記載の熱可塑性樹脂混合物の使用。

【請求項19】 一次的な保護シートを製造するための請求項1～7に記載の熱可塑性樹脂混合物の使用。

【請求項20】 請求項1～7のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂混合物を製造するための生体触媒的に製造した1, 4- $\alpha$ -ポリグルカンの使用。

(5)

特表2001-509528

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は、1, 4- $\alpha$ -ポリグルカンベースの熱可塑性樹脂混合物、該混合物の製造及び、成形品またはシートなどの生分解性成形品を製造するためのこれらの混合物の使用に関する。特に本発明は、使用した1, 4- $\alpha$ -ポリグルカンが生体触媒的に製造されたこれらの熱可塑性樹脂混合物に関する。

## 【0002】

再生可能な原料ベースの材料を使用すると色々と都合が良いため、近年、重要性が高まっている。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンまたはポリスチレンなどの石油ベースのポリマー類とは対照的に、例えば、デンプンまたは蛋白質などのようなバイオポリマー類は生分解性である。さらに、バイオポリマー類は無制限に得ることができるが、石油ベースのポリマー類は石油の入手性に限りがあるため、利用量には限界がある。

## 【0003】

バイオポリマー類は、例えば、植物での骨格物質として野菜の分野及び食品の製造において、他の製品の生産過程での副生成物または産業廃棄物として得られることが多い。

## 【0004】

また、バイオポリマー類はCO<sub>2</sub>-中性である。即ち、分解しても地球温暖化の原因となる有害な副生成物を生成しない。

## 【0005】

広範囲の用途の天然物、そして生理学的に許容され分解性材料としてバイオポリマー類、特にデンプンがますます使用されるようになって、例えば、射出成形及び押出などの公知のプラスチック加工方法によってデンプンを加工できる方法が開発されてきた。

## 【0006】

例えば、欧州特許第0 599 535号、PCT国際公開第WO90/05161号及びPCT国際公開第WO92/04408号は、水、可塑剤、好適には他の添加剤を添加し、熱及び機械的エネルギーに暴露して天然の、即ち天然の

(6)

特表2001-509528

デンプン及びその誘導体から熱可塑性デンプンを製造する方法、並びに成形品を製造するためのその使用に関して記載する。

## 【0007】

中でもソーセージケーシング（欧州特許第0 709 030号）及び肉を加工するためのケーシング（米国特許第2, 729, 565号）を製造するための熱可塑性デンプンの使用が公知である。これらの場合にも天然のデンプンが使用されている。

## 【0008】

慣用の合成ポリマーと比較してバイオポリマー類は非常に優れているにも拘わらず、その用途は限定されてきた。その大きな理由は、全ての天然物質と同様にバイオポリマー類はその組成及び構造の変動が大きいと、必要な再現性及び一定の品質が確保されないということにある。

## 【0009】

かくして、再生可能な原料の有望な一代表例として、デンプンは例外的に非均質な構造及び組成を示す。デンプンの出所（天然源）に依存して、その構成成分であるアミロースとアミロペクチンの量はかなり変動する。

## 【0010】

さらに、アミロース、約50,000-150,000ダルトンの分子量を有する線状1,4-結合- $\alpha$ -D-グルカン、及びアミロペクチン、約300,000-2,000,000ダルトンの分子量を有する非常に分岐した1,4-及び1,6-結合ポリグルカンは分子量分布が広い。

## 【0011】

非常に分岐したものと線状のものとの間には一定の境界線はなく、植物のデンプンは分岐が広範囲であるため、正確に区別するのは実質上不可能である。

## 【0012】

アミロース対アミロペクチンの割合は、植物源に依存して変動する。例えば、ジャガイモのデンプンはアミロース20重量%とアミロペクチン約80重量%を含むが、トウモロコシのデンプンはアミロース約50重量%とアミロペクチン約50重量%を含む。さらに、土壌特性、化学肥料摂取、季節的な環境変化などに

(7)

特表2001-509528

依存して一つの植物中でも割合は変動する。

【0013】

空間的配置が異なるポリマーの混合物や広い分子量分布により表され得るように、この明白な構造的異種性に加えて、バイオポリマーは低分子量化合物、例えば、脂質及び油分などの他の構成成分も含むが、これらをバイオポリマーから分離するのは非常に困難で、さらに処理が必要であるという点で都合が悪い。

【0014】

従って、微生物を使用する発酵により、多糖類及びデンプンなどのバイオポリマーを製造することが試みられてきた（PCT国際公開第WO95/31553号）。

【0015】

しかしながら、このようにして得られたバイオポリマーも分子量分布が広く、再生不可能である。

【0016】

さらに、このように製造した後、バイオポリマーは使用した微生物及びその残渣、並びに発酵に必要な栄養培地の残渣との混合物の状態で得られる。得られた生成物が細胞内にあり、最初に微生物を破壊しなければならない場合、取り出しは非常に複雑で、不純物を完全に除去できない場合もある。

【0017】

さらに、発酵ではほんの限られた量のバイオポリマーしか生成することができないので、これはとりわけ非常に低い時空（space-time）収率の原因である。

【0018】

バイオポリマー類が得られる植物の遺伝子操作によってデンプンや他のバイオポリマー類を最大限に利用する試みもなされてきた。かくして、例えばPCT国際公開第WO94/03049号では高アミロース含量を有し、遺伝子操作トウモロコシから得ることができるデンプンの製造及び使用について記載する。それにも拘わらず、天然ポリマーの均質性や他の天然成分による汚染に関し上述の不都合な点が残っている。

(8)

特表2001-509528

## 【0019】

しかしながら、再現性及び品質が出発物質の均質性及び純度に大きく依存することは、慣用のプラスチック加工法によるポリマー加工から公知である。高純度製品を確実に得るためには、これらの出発物質を規定し特徴付けすることが必要である。

## 【0020】

従って、本発明の目的は、上記の不都合な点を持たず、一定の品質の成形品を再現可能に生産できるバイオポリマーをベースとした熱可塑性樹脂混合物を提供することである。

## 【0021】

特に、本発明はこのように生産可能な成形品が優れた特性、例えば、優れた機械的特性並びに、気体及び液体に対する良好なバリアー特性を有することを目的とする。

## 【0022】

本発明の目的は、請求項1の特徴を有する混合物によって得ることができる。従属する請求項は、好ましい態様に関する。

## 【0023】

生体触媒的に製造した1, 4- $\alpha$ -ポリグルカン100重量部(A)、  
(A)とは異なる溶融加工可能なポリマー物質(B)400重量部以下、但し  
(A)と(B)の水分量は計算により0パーセントに修正する、  
混合物を可塑化するのに十分な量の水(C)、  
10重量部～(A)と(B)の全重量部の半分以下の量の少なくとも1種の可塑剤(D)と、  
好適には、優れた溶融加工特性を有するバイオポリマーをベースとする溶融加工可能な混合物を製造するために、直接予測できなかった方法で製造可能にする他の慣用の添加剤((A)+(B))重量部以下  
を混合することにより得ることができる熱可塑性樹脂混合物が再現可能で且つ一定品質で供給され、かくして一定品質の成形品に加工することができる。

## 【0024】

(9)

特表2001-509528

熱可塑性樹脂混合物を押出物またはグラニュールに製造する方法及び熱可塑性樹脂混合物の使用も本発明の目的である。

## 【0025】

成分(A)として本発明で使用する1, 4- $\alpha$ -D-グルカン<sup>1</sup>は生体触媒的に製造する。

## 【0026】

1, 4- $\alpha$ -ポリグルカンは、アミロースと同様に1, 4- $\alpha$ -グリコシ的に結合したグルコース単位から構成され、線状である。

## 【0027】

高分子量状態であっても非常に水溶性であるアミロースと対照的に、対応する生体触媒的に製造した1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカンは水に不溶性である。

## 【0028】

植物の種類、産地、栽培条件などに品質が非常に依存する天然のデンプン由来のアミロース及びデンプンとは異なり、生体触媒的に製造した1, 4- $\alpha$ -ポリグルカンは一定の均一品質である。

## 【0029】

天然のデンプンと比較して他に優れている点としては、生体触媒的に製造した1, 4- $\alpha$ -ポリグルカンは、デンプンと異なり、熔融加工時に均質崩壊し難く、崩壊が不十分であると低品質になってしまう場合がある粒状にはならないことが挙げられる。

## 【0030】

水溶性が非常に低いため、1, 4- $\alpha$ -ポリグルカンは、例えば、食品包装での膨潤性または水分吸収が重要なパラメーターである用途では理想的な天然材料である。

## 【0031】

概して、デンプンと対照的に、生命工学的に製造した1, 4- $\alpha$ -ポリグルカンは均質で得られ加工性に優れているため、一定の高品質の製品を得ることができ。

## 【0032】

(10)

特表2001-509528

本発明の目的に関しては、バイオトランスフォーメーション (b i o t r a n s f o r m a t i o n) ともいわれる生体触媒反応により製造した1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカンとは、好適な条件下、いわゆる生体触媒、通常、酵素を使用することにより、例えば、単糖類及び二糖類などのオリゴマー糖類などの単一基本成分の触媒反応により1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカンが製造されることを意味する。

## 【0033】

生体触媒プロセスにより得られたポリグルカンは、非常に狭い分子量分布を特徴とする。

## 【0034】

分子量分布の一つの尺度は、不均質性 $U$ 、 $U = (M_w/M_n) - 1$  (式中、 $M_w/M_n$ は多分散性とも参照される) である。

## 【0035】

ポリマーが均一長さのポリマー鎖だけから構成される場合、 $M_w$ と $M_n$ は同一であり、 $M_w/M_n$ は1である。この場合の不均質性 $U$ の値は0である。これは、ポリマーの不均質性が増加するに連れて、 $U$ の値がゼロから離れることを意味する。

## 【0036】

本発明により使用する1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカンは、通常、約0.1-2.0、好ましくは0.2-1、特に好ましくは約0.2-0.8の $U$ 値を有する。これは約1.1-3.0、1.2-2、及び1.2-1.8の多分散性に対応する。

## 【0037】

これに対して、フリーラジカル重合により得られた多分散性の範囲は2-10であり、いわゆるリビングアニオン重合では1.1-1.8であり、重縮合では2-10である。

## 【0038】

このように本発明で使用する1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカンは、合成により製造したポリマーと匹敵する分子量分布を有する。

(11)

特表2001-509528

## 【0039】

異なる分子量を有し、さらに分岐や架橋を持たず、一様に線状であるポリグルカン類を必要に応じて規定の方法で製造することも可能である。

## 【0040】

天然のデンプンや発酵による製造では避けられない油分または油脂や微生物の残渣などの不純物は、反応条件により除かれる。

## 【0041】

原則として本発明で使用するポリグルカンを製造するために、好適な基本成分から1, 4- $\alpha$ -ポリグルカンを形成する任意の酵素を使用できる。好適な例としては、例えば、アミロスクラーゼ及びホスホリラーゼなどのグリコシルトランスフェラーゼがある。

## 【0042】

1, 4- $\alpha$ -ポリグルカンを生体触媒的に製造する一方法は、例えば、PCT国際公開第WO95/31553号に記載されている。

## 【0043】

この方法では、蔗糖溶液をアミロスクラーゼと混合して糖結合を開裂することにより、直接1, 4- $\alpha$ -ポリグルカンとフルクトースを形成する。副生成物として形成したフルクトースは容易に取り出すことができ、さらに使用することができる。

## 【0044】

本発明の熱可塑性樹脂混合物は、20-100重量部、好ましくは40-80重量部の1, 4- $\alpha$ -ポリグルカンを含む。

## 【0045】

本発明で使用するポリグルカン類の分子量 $M_w$ は使用目的に依存して広範囲を変動し得る。

## 【0046】

使用する好ましい1, 4- $\alpha$ -ポリグルカン類は、 $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ 、非常に好ましくは $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ の範囲の分子量 $M_w$ を有する。

## 【0047】



(12)

特表2001-509528

成分（B）として使用し、成分（A）と異なる溶融加工可能なポリマー材料は任意成分である。

## 【0048】

これは、成分（A）をベースとして400重量部以下の量で混合物中に配合し得る本質的に生分解性ポリマー材料であるのが好ましい。2種以上のかかる化合物の混合物も成分（B）として好適である。

## 【0049】

食品包装などを製造するのに熱可塑性樹脂混合物を使用する場合、生理学的に許容されたポリマー材料を成分（B）として選択するのが好ましい。

## 【0050】

成分（B）として1種以上のデンプン、1種以上のその誘導体またはデンプンとデンプン誘導体との混合物を使用することも可能である。これに関して、天然、化学変性、発酵または組換えデンプン及び／または前記デンプンの誘導体が可能である。

## 【0051】

デンプンの重要な群としては、植物原料由来のデンプンが挙げられる。これらの例としては、中でも、ジャガイモ、キャッサバ、マランタ、サツマイモなど塊茎類由来、小麦、トウモロコシ、ライ麦、米、大麦、キビ、オーツ麦、サトウモロコシなどの種子由来、果、ドングリ、豆、エンドウ豆及び他の豆、バナナなどの果実由来、並びに例えば、サゴ澱粉ヤシなどの植物の髄由来のデンプンが挙げられる。

## 【0052】

本発明の目的に関して使用し得るデンプン類は、本質的に種々の量比のアミロースとアミロペクチンからなる。

## 【0053】

中でも、ジャガイモ（例えば、Sudstärkeにより供給されるToffena）及びトウモロコシ（例えば、National Starchにより供給されるトウモロコシデンプン）由来のデンプンで特に優れた結果が得られる。

## 【0054】

(13)

特表2001-509528

本発明により使用し得るデンプン類の分子量は広範囲を変動し得る。本発明の熱可塑性樹脂混合物に関して使用し得るデンプン類の例としては、好ましくは $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ の範囲の分子量 $M_w$ を有するアミロースとアミロペクチンとの混合物から本質的になるものが挙げられる。分子量 $M_w$ が $1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ の範囲の分子量を有する長鎖ポリマーが特に好ましい。

## 【0055】

天然植物源のデンプン類に加えて、化学変性されたり、発酵により得られたり、組換え体源のデンプン類を使用することも可能である。

## 【0056】

本明細書中で使用する「化学変性したデンプン類」なる用語は、天然特性と比較してその特性を化学的手段により変性したデンプン類を指す。これは本質的に、デンプンを一、二または多官能性試薬または酸化剤で処理するポリマー上の反応により本質的に実施する。これにより、デンプンのポリグルカン類のヒドロキシル基がエーテル化、エステル化または選択的酸化によって転換されることを意味する。他の実施可能な手段は、デンプンの幹上に共重合可能な不飽和モノマー類の、フリーラジカルにより開始するグラフト共重合からなる。

## 【0057】

個々に化学変性したデンプンの例としては、中でも、例えば、キサントゲン酸エステル、酢酸エステル、燐酸エステル、硫酸エステル、硝酸エステルなどのデンプンエステル類、例えば、非イオン性、アニオン性またはカチオン性デンプンエーテル類などのデンプンエーテル類、例えば、ジアルデヒドデンプン、カルボキシデンプン、パーサルフェート減成デンプン (persulfate-degraded starch) 及び同様の物質などの酸化デンプン類が挙げられる。アニオン基若しくはカチオン基、或いは非イオン基で変性したデンプンが挙げられる。

## 【0058】

本発明で使用する「発酵性デンプン類」なる用語は、真菌、藻類若しくはバクテリアなどの天然の有機体を使用する発酵方法により得られるか、発酵方法に含まれ、その援助によって得ることができるデンプン類を指す。発酵方法由来のデ

(14)

特表2001-509528

ンブンの例としては、中でも、アラビアゴム及び関連多糖類（ゲランゴム：gellan gum、ガッティゴム：ghatti gum、カラヤゴム、トラガカントゴム）、キサントラン、エマルサン（emulsan）、ラムサン（rhamsan）、ウェラン（wellan）、スキゾフィラン（schizophyllan）、ポリガラクトン、ラミナリン、アミロース、アミロペクチン及びペクチン類が挙げられる。

## 【0059】

「組換え体源のデンプン類」または「組換え体デンプン類」なる用語は、特に、自然では存在しないが遺伝子操作方法によって修飾した天然有機体（例えば、真菌、藻類若しくはバクテリア）を使用する発酵方法により得られるか、または発酵方法に含まれ、その援助によって得られるデンプン類を指す。遺伝子的に修飾した発酵方法によって得られたデンプン類の例としては、中でも、アミロース、アミロペクチン及び他のポリグルカン類がある。

## 【0060】

最後に、好都合な熱可塑性樹脂混合物は、上記の個々のデンプン類の誘導体を使用することによっても得ることができる。これに関連して、「デンプン類の誘導体」または「デンプン誘導体」なる用語は、ごく一般的に変性デンプン類、即ち、天然アミロース／アミロペクチン比を変化させたり、プレゼラチン化、一部加水分解的分解または化学誘導体化を実施することによってその特性を変化させたデンプン類を指す。

## 【0061】

成分（B）として使用するデンプン類が糖類（例えば、ジャガイモデンプン中）に包含されない他の化合物（例えば、蛋白質、脂質、油分）の量が最小であるか、及び／またはイオン性デンプン類を使用する際にも好ましい熱可塑性樹脂混合物は得られる。

## 【0062】

本発明の目的に都合よく使用することができる成分（B）には蛋白質も含まれる。これらの例としては、中でも、ゼラチン、植物性蛋白質、例えば、ヒマワリ蛋白質、大豆蛋白質、小麦蛋白質、綿実蛋白質、エンドウ豆蛋白質、ピーナッツ

(15)

特表2001-509528

蛋白質、セイヨウアブラナ蛋白質、血漿蛋白質、卵白、卵黄などが挙げられる。

#### 【0063】

好ましい混合物は、ゼイン、グルテン（トウモロコシ、ジャガイモ）、アルブミン、カゼイン、クレアチン、コラーゲン、エラスチン、フィブリン及び／またはホエー蛋白質を添加しても得られる。

#### 【0064】

成分（B）として重要なものは多糖類である。水溶性多糖類、例えば、アルギン酸及びその塩、カラギーナン、フルセララン（fucellaran）、グアーゴム、寒天、アラビアゴム及び関連多糖類（ガッティゴム、カラヤゴム、トラガカントゴム）、タマリンドゴム、キサンタンゴム、アラリアゴム、イナゴマメゴム、アラビノガラクタン、プルラン（pullulan）、キトサン、デキストリン類、セルロースを使用するのが好ましい。

#### 【0065】

レンチナン（lentinan）、ラミナリン、キチン、ヘパリン、イヌリン、アガロース、ガラクタン類、ヒアルロン酸、デキストラン類、デキストリン類、ポリ-ε-カプロラクトン及び／またはグリコーゲンを添加しても有用である。

#### 【0066】

本発明の熱可塑性樹脂混合物は、成分（A）と（B）に関連して計算することにより水分量ゼロに修正される。これは、成分（A）と（B）の水分量を測定し、使用した重量部の配分から引くが、成分（C）の配分は考慮に入れることを意味する。

#### 【0067】

本発明の混合物中の成分（C）、水は、本質的な成分である。

可塑化するのに必要な水の量は、使用する混合物の性質に依存して広範囲を変動し得る。

#### 【0068】

添加する水の量が少なすぎると、混合物のデストラクチャリング（destructuring）や均質化に不十分である。水の量が多すぎると、混合物の粘

(16)

特表2001-509528

度が低すぎる恐れがある。本発明の混合物中の充分量の水は、通常、1重量部～(A)と(B)の全重量部の3/4以下、特に(A)と(B)の全重量部の1/2以下である。好ましい水分量は、約5～((A)+(B))/1.3重量部であり、特に好ましい水分量は10～((A)+(B))/1.3重量部である。

【0069】

これらの好ましい範囲では、混合物の最適な可塑化、即ちデンプンのデストラクチャリング、混合物の均質化及びその熱可塑化が起きる。

【0070】

水(C)の量は、実際に添加した水だけでなく、計算で考慮すべき他の成分の水分量、特に成分(A)と(B)に存在したり結合している水の量も含む。

【0071】

それ以外には、成分(C)の性質は本質的には重要ではない。脱塩水、脱イオン水など、水道水または水中の塩の量若しくは他の外来物質の量が使用目的に対して許容できる限りは他の源の水も同様に使用することが可能である。

【0072】

本発明の混合物中の成分(D)の存在は、本質的である。

1種以上の可塑剤を10重量部～(A)と(B)の全重量部の1/2以下の範囲の量で本発明の組成物に添加する。可塑化化合物の量が10重量部未満であると、比較的高い機械的及び/または熱エネルギーをもってしても可塑化が十分ではない。可塑剤量が(A)と(B)の全重量部の1/2に対応する量を超えると、混合物の可塑化は僅かに良くなることが知見される。

【0073】

可塑剤の好ましい量は12.5～((A)+(B))/2重量部の範囲であり、特に好ましい可塑剤量は15～((A)+(B))/4重量部の範囲である。

【0074】

それぞれの場合における最適可塑剤量は他の成分に依存し、それぞれの配合物に関してそれぞれ好適に決定しなければならない。

【0075】

通常、低い蒸気圧を有し、化学反応によらなくても、好ましくはその溶解能及

(17)

特表2001-509528

び膨潤能により、実際全くそのような能力がなくても、成分（A）及び、好適には（B）と物理的に相互作用し、後者と均質系を形成する、全て不活性の、好ましくは有機物質を使用することが可能である。

## 【0076】

本発明で使用するべき成分（D）は、低いガラス温度、高い変形能力、高い弾性、低い硬度、及び好適には高い粘着力を混合物に与える。

## 【0077】

本発明の好ましい可塑剤は、無臭、無色で、耐光性、耐冷性及び耐熱性であり、無吸湿性が殆ど無吸湿性であり、耐水性であり、健康に悪影響を与えず、低引火性で、最小揮発性であり、中性反応であり、ポリマーや添加剤と混和性であり、優れた溶媒和挙動を示す。特にこれらの可塑剤は、成分（A）及び、好適には（B）に対し混和性、溶媒和力及び可塑化能を示さなければならない。

## 【0078】

さらに、成分（D）として本発明で使用するべき化合物は、可塑剤の移行を殆ど示さないようなものでなければならない。これは、食品分野で本発明の成形品を適用するためには特に重要である。

## 【0079】

特に好ましい可塑剤成分（D）としては、中でも、ジメチルスルホキシド、1,3-ブタンジオール、グリセロール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジグリセリド、ジグリコールエーテル、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド及び／またはN、N'-ジメチルウレアが挙げられる。

## 【0080】

ポリアルキレンオキシド類、グリセロールモノ-、ジ-若しくはトリアセテート、ソルビトール、または他の糖アルコール類、例えば、エリスリトール、糖酸、糖類、例えば、グルコース、フルクトース若しくは蔗糖、及びクエン酸並びにその誘導体も特に都合がよい。

## 【0081】

本発明の混合物の成分（E）は任意である。これは1種以上の物質を含み、成

(18)

特表2001-509528

分(E)として全体で((A)+(B))重量部以下、好ましくは((A)+(B))/2重量部以下の量で使用することができる。

## 【0082】

慣用の添加剤としては、中でも、充填材、(D)で記載した可塑剤とは異なる潤滑剤、柔軟化剤(flexibilizer)、顔料、染料、離型剤などが挙げられる。

## 【0083】

好適な充填材の例としては、混合物中で殆ど溶解性である合成ポリマー類、例えば、乳酸ベースのポリマー、例えば、Lacea(登録商標:Mitsui製) Resomer(登録商標:Boehringer Ingelheim製)、並びに、Wako Pure Chemical Industries Ltd.、Medisorb Co.、Birmingham Polymers, Inc.、Polysciences Inc.、Purac Biochem BVにより供給される乳酸ベースの他のポリマー及び関連するポリマー、エチコン(ethicon)、カーギル(cargill)またはクロノボル(chronopol)、または合成ポリマーと天然ポリマーとのブレンド、例えば、Novamont製のMater-Biが挙げられるが、このリストは完全に網羅できていないことは明らかである。

## 【0084】

例えば、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>などの少なくとも無機充填材をさらに添加することも考えられる。

## 【0085】

混合物を着色するのに好適なものは、特に、有機または無機顔料であるが、珪酸塩構造を主にベースとし、従って生体適合性、即ち有機生体に無害であると分類され、原則的には食用で、0.001~10重量部の量で使用することができる、真珠光沢の顔料がある。

## 【0086】

流動特性を改善する特に好適なものは、好ましくは加水分解形で使用する動物性または植物性油脂及びまたはレシチン類、これらの脂肪及び好ましくは50℃

(19)

特表2001-509528

以上の融点を有する他の脂肪酸である。

#### 【0087】

加工処理時及びその後に溶融加工可能な混合物の耐水性を増加させるためには、デンプンを化学的に変性させるために少量の架橋剤を混合物に添加することが可能である。この目的のために好ましく使用するものは、5重量部以下の量のアルキルシロキサン類である。

#### 【0088】

好適な架橋剤としては、中でも、二塩基性または多塩基性カルボン酸及びその無水物、二塩基性または多塩基性カルボン酸の酸ハライド類、二塩基性または多塩基性カルボン酸のアミド類、二塩基性または多塩基性無機酸の誘導体、ジアルデヒド類、特にグリオキサル及びグルタルアルデヒド、エポキシド類、ジエポキシド類、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ホルムアルデヒド及びウレア誘導体、ジビニルスルホン類、ジイソシアネート類、イソシアネート類、オキソ化合物類及びシアナミドが挙げられ、これらの化合物は溶融加工後の化学変性に特に好適であり、特に機械的特性をさらに改善するのに貢献する。

#### 【0089】

個々の成分(E)に関して記載される重量部は、必要条件により変動し得る。

別の態様では、本発明の熱可塑性樹脂組成物にホスフェートを添加する。かかる組成物により得られた成形品は、優れた機械的特性を特徴とする。さらに、この成形品の対燃性及び耐熱性も改善することができる。

#### 【0090】

ホスフェート類は、通常、0.01重量部～((A)+(B))/10重量部の量、特に0.1重量部～((A)+(B))/20重量部の量で添加する。

#### 【0091】

本発明の目的に関して「ホスフェート」なる用語は、種々の燐酸の塩及びエステル類を指すものとする。しかしながら、本発明に関しては種々の燐酸の塩がずっと好ましい。本発明に従って種々の燐酸の1種以上の塩及び/またはエステル類の混合物を添加することも可能である。

#### 【0092】



(20)

特表2001-509528

好適なホスフェート類の例としては、中でも、式： $M^1 H_2 P O_4$ （例えば、 $N a H_2 P O_4$ ）及び $M^{11} (H_2 P O_4)_2$  [例えば、 $C a (H_2 P O_4)_2$ ] のオルトホスフェート類、式： $M^1_2 H P O_4$ 若しくは $M^{11} H P O_4$ （例えば、 $K_2 H P O_4$ 、 $C a H P O_4$ ）の第2級オルトホスフェート類または式： $M^1_3 P O_4$ 若しくは $M^{11}_3 (P O_4)_2$  [例えば、 $N a_3 P O_4$ 、 $C a_3 (P O_4)_2$ ]（式中、 $M^1$ は1個の電荷をもつカチオン、例えば、 $^+ R R' R'' R'''$ であり、但し、 $R$ 、 $R'$ 、 $R''$ 及び $R'''$ は互いに独立して、同一または異なり、水素、 $(C_1 - C_8)$  - アルキル、線状若しくは分岐  $(C_4 - C_8)$  - アリール、好ましくはフェニル、アルカリ金属イオン、好ましくは $N a^+$ 若しくは $K^+$ であり、 $M^{11}$ は2個の電荷をもつカチオン、好ましくはアルカリ土類金属イオン、特に $C a^{2+}$ である）の第3級オルトホスフェート類が挙げられる。

## 【0093】

特に重要なものは、オルトリン酸の酸性塩から誘導され、加熱時に水を失うことにより生成し、メタホスフェート（分類名：シクロポリホスフェート）とポリホスフェート（分類名：連続ポリホスフェート）に分割し得る縮合ホスフェートの群である。

## 【0094】

好ましい代表例としては、とりわけ、グラハム塩、クロール塩及びマドレル塩、及び融合またはカ焼ホスフェート類が挙げられる。

## 【0095】

特に好適なものは、中でも、式： $M^1_n [P_n O_{3n}]$ （式中、 $M^1$ は1個の電荷をもつカチオン、好ましくは金属イオン、好適にはアルカリ金属イオン、好ましくは $N a^+$ 若しくは $K^+$ であるか、または $^+ N R R' R'' R'''$ であり、但し $R$ 、 $R'$ 、 $R''$ 及び $R'''$ は、互いに独立して、同一または異なり、水素、 $(C_1 - C_8)$  - アルキル、線状若しくは分岐  $(C_4 - C_8)$  - アリール、好ましくはフェニルであり、 $n$ は好ましくは3～10の正の自然数である）のメタホスフェート類である。これらの中でも、 $n$ が3、4若しくは5であり、 $M^1$ がナトリウムまたはカリウムであるメタホスフェート類が好ましく、ナトリウムトリメタホスフェート、ナトリウムテトラメタホスフェート及びナトリウムペンタメタホスフェート

(21)

特表2001-509528

が最も好ましい。

#### 【0096】

都合のよい混合物は、式： $M^{I}_{n+2} [P_nO_{3n+1}]$  または  $M^I_n [H_{2n}P_nO_{3n+1}]$  (式中、 $M^I$ は1個の電荷をもつカチオン、好ましくは金属イオン、好適にはアルカリ金属イオン、好ましくは $Na^+$ または $K^+$ であるか、または' $NR R' R'' R'''$ 'であり、但し $R$ 、 $R'$ 、 $R''$ 及び $R'''$ は、互いに独立して、同一または異なり、水素、 $(C_1-C_6)$ -アルキル、線状若しくは分岐 $(C_4-C_6)$ -アリアル、好ましくはフェニルであり、 $n$ は好ましくは2以上の正の自然数である)のポリホスフェートによっても得ることができる。これらの中でも、 $n > 10$ のナトリウム及びカリウムポリホスフェート類が好ましい。

#### 【0097】

式： $M^{I}_{n+2} [P_nO_{3n+1}]$  (式中、 $M^I$ は1個の電荷をもつカチオン、好ましくは金属イオン、好適にはアルカリ金属イオン、好ましくは $Na^+$ または $K^+$ であるか、または' $NR R' R'' R'''$ 'であり、但し $R$ 、 $R'$ 、 $R''$ 及び $R'''$ は、互いに独立して、同一または異なり、水素、 $(C_1-C_6)$ -アルキル、線状若しくは分岐 $(C_4-C_6)$ -アリアル、好ましくはフェニルであり、 $n$ は好ましくは3～10の正の自然数である)のポリホスフェートを使用すると、都合のよい特性を備えた混合物を得ることができる。これらの中でも、ペンタナトリウムトリホスフェートが好ましい。

#### 【0098】

本発明の熱可塑性樹脂混合物はさらに、ホスフェートがメタホスフェートまたはポリホスフェートのアルカリ金属塩である特定の態様により特徴付けられる。

#### 【0099】

本発明の熱可塑性樹脂混合物の別の好ましい態様は、ホスフェートとして、ナトリウムトリメタホスフェート、ナトリウムメタホスフェート、ナトリウムポリホスフェート及び／またはナトリウムヘキサメタホスフェート、好ましくはナトリウムポリホスフェートを添加することにより得られる。

#### 【0100】

前記ホスフェート類は種々の程度の水和物であってもよい。熱可塑性樹脂混合

(22)

特表2001-509528

物中のホスフェート成分の量は比較的少量であるため、ホスフェート成分の重量部を考慮すればその水分量は通常無視し得るものであり、成分（C）が本質的であるため有害ではない。

## 【0101】

本発明の混合物の成分（A）～（E）を、好適な場合には熱的及び／または機械的エネルギーを導入して混合し、熱可塑性樹脂混合物に熱的及び／または機械的エネルギーを導入して加工処理する。

## 【0102】

機械的及び熱的エネルギーは、好ましくは、例えば、高温で操作し、同時に可塑化すべきデンプンベースの熱可塑性樹脂混合物に剪断力を及ぼすことによって同時に導入する。

## 【0103】

通常、高温で得られた混合物は均質性がより優れているといえる。しかしながら、成形組成物を無駄に着色させたり分解させたりしないために温度は高すぎではない。

## 【0104】

これに関連して、好ましい変形では、本発明の熱可塑性樹脂混合物は、 $>60^{\circ}\text{C}$ で $\sim 220^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $80^{\circ}\text{C}$ ～ $180^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $100^{\circ}\text{C}$ ～ $160^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で混合することにより得ることができる。

## 【0105】

原理的には、混合物の均質化は投入するエネルギーと共に高まる。このことは、熱可塑性デンプン混合物の均質化が、混合ユニット中への高いエネルギー投入量と共に改善されることを意味する。

## 【0106】

しかしながら、混合ユニットを介して導入した機械的エネルギーはその程度が大きすぎると熱エネルギーには転換せず、不都合な温度上昇を引き起こすことがある。これを予防するために好適な冷却サーモスタットを使用することができる。

## 【0107】

(23)

特表2001-509528

本発明の別の変形により高剪断混合ユニットを用いて混合することによって得ることができる熱可塑性樹脂混合物が提供され、この場合、混合物中に導入されたエネルギーは使用した処理機械のエネルギーから特に誘導されることができる。かくして、その可塑化部材に5～300Nm（1ニュートンメートル）の範囲のトルクが供給される装置を使用して特に処理することができる。10～100Nmの範囲のトルクで処理すると都合がよいことが判明している。20～40Nmの範囲のトルクで処理するのが好ましい。

## 【0108】

本例えば、押出機、混練機または同様のユニットなどのプラスチック加工機械で発明の混合物の成分を混合し均質化すると、熱的及び／または機械的エネルギーが特に好ましく混合物に取り込まれる。

## 【0109】

本発明の方法は、好ましくは一軸または二軸押出機で実施することができる。これらは、温度調節可能なジャケットを備える個々のハウジングから構成されている。スクリュウのデザインには限定はないが、剪断刃、混練部材及び／または混合部材を任意に有する輸送部材を備えることができる。滞留時間及び混合特性を支配し制御するために、押出機の少なくとも一部、即ち、区分でバップルまたはフィードバック部材を使用することもさらに可能であり、都合がよいことが多い。

## 【0110】

成分（A）～（F）の混合順序は、通常、得られた熱可塑性樹脂混合物の特性には特に影響しない。しかしながら、ホスフェート成分をデンブン成分（B）と一緒に添加する場合には、熱及び機械的エネルギーを使用して成分（A）及び（B）とホスフェート成分との混合を少なくとも実施すると都合がよいことが判明した。

## 【0111】

この方法は、従来技術の本質及び効果と明らかに異なる。デンブンベースの熱可塑性樹脂混合物の製造において改質剤として従来の燐酸またはその塩若しくはエステルを使用すると、デンブン粒子を完全に且つ常に直接変性した。言い換え

(24)

特表2001-509528

れば、可塑化により、粒子を崩壊またはデストラクチャリングする前に変性が起きていた。

#### 【0112】

これと対照的に、本発明の方法では、デンプン粒子の表面だけを変性するのではなく、デンプン分子の全体、好ましくはデンプン幹上で確実に変性できる。これによって、好適な特性の製品が得られる。

#### 【0113】

例えば、混練機または押出機などの均質化または混合ユニットで処理する間にホスフェート成分を添加することによってデンプン、デンプン誘導体或いは混合蛋白質を用いてアルカリ性～酸性条件下での反応を実質的に防ぐことが可能になり、反応の架橋の程度を低くすることができると考えられる。このことは、ポリマー幹の変性が優位であることを意味している。反応をうまく制御することによって、ヒドロキシル基または他の水素結合基と炭素原子との高い割合を有する可塑剤を首尾よく添加し、ホスフェートの反応によってデンプン幹に可塑剤を結合させることも可能である。これによって結局、特に処理時に、混合物から可塑剤が移行するのを減少させることができ、同時に、可塑剤の可塑化作用を妨げずにデンプンのデストラクチャリング（デンプン粒子の崩壊）を可能にすることができる。しかしながら、思いがけず知見された結果が起きる反応をこのように解釈することができるが、他の候補の解釈を除外するものではない。

#### 【0114】

本発明の熱可塑性成形組成物は、公知の処理方法によって製品に加工することができる。例えば、第1段階で粒状化またはペレット化することができる。

#### 【0115】

かくして本発明は、本発明の熱可塑性樹脂混合物から押出及びペレット化によって得ることができるグラニュールにも関する。

#### 【0116】

さらに、熱可塑性樹脂グラニュールの直接または再生溶融処理によって、優れた機械的特性を備えた迅速な生分解性成形品またはシートを得ることが可能である。

(25)

特表2001-509528

## 【0117】

最後に、特に、本発明は、成形品またはシートを製造するための熱可塑性樹脂混合物の使用も含む。

## 【0118】

かくして、全体として、本発明の製品は、非常に多くの可能性ある用途を網羅する。これらの例としては、中でも、紙及び液形板用の接着剤、射出成形により製造した成形品、特に、ロッド、パイプ、ボトル、カプセル、グラニュール、食品添加剤、コーティング若しくは別個のフィルムとして、ラミネートとしてのフィルム、特にシート、包装材料、バッグ、通常、活性成分、特に薬剤、殺虫剤若しくは農業で使用する他の活性成分、肥料、香料などの放出性を制御した遅延放出性材料が挙げられる。フィルム、シート、錠剤、粒子、微粒子、ロッドまたは他の押出物若しくは他の成形品から放出すべき活性成分にも可能である。

## 【0119】

本発明の熱可塑性樹脂混合物から得られる製品、例えば、成形品またはシートは本質的に生体適合性であり、好適には食用であり、即ち、食品包装での食用包装に対し障害はない。

## 【0120】

これに関連する食品包装とは、一時的にだけ接触する二次的包装 (secondary packaging) と、その内部表面が食品と連続的に接触し、食品を消費する際に消費される、例えば、チューブ材料、ケーシングまたはコーティングのいずれをも意味するものとする。従って、包装は、中でも、果物、卵、チーズ、菓子製品、ケーキ、クッキーまたは発泡性錠剤、飲料、肉、ソーセージ製品及びロースト肉に好適である。

## 【0121】

本発明の熱可塑性樹脂成形組成物から得ることができる成形品は、一時的な製品と組み合わせての使用に限定されないが、輸送または貯蔵時の消費財及び資本財を保護するための一時的な利用にも適用することができる。これに関連して特に、例えば、外国へ向けての自動車輸送時に発生するような気候の作用からの保護が考えられる。

(26)

特表2001-509528

## 【0122】

さらに好ましい用途としては、吸収剤、汗取りパウダーなどがある。

特定の態様では、本発明の熱可塑性樹脂混合物は、例えば、錠剤またはコーティング錠剤などの活性成分の放出を制御するための成形品を製造するのに使用する。

## 【0123】

本発明のもう一つの好適で特に好ましい使用は、中実成形品、吹き込み成形品またはその組み合わせを製造するのに好適な成形品の製造に関する。

## 【0124】

本発明の熱可塑性樹脂混合物の別の優れた使用は、農業で使用するシートの製造である。

## 【0125】

別の特定の態様では、本発明は、食品用途で使用するシートを製造するための熱可塑性樹脂混合物の使用を提供する。

## 【0126】

本発明の熱可塑性樹脂混合物の特定の使用は、二次食品包装で使用するシートを製造することである。

## 【0127】

本発明の熱可塑性樹脂混合物のさらに好ましい使用としては、食品と全表面が接触する食品包装として使用するシートの製造が挙げられる。

## 【0128】

最後に、本発明の熱可塑性樹脂混合物の特に好都合な使用は、ソーセージ及びチーズの食品ケーシングとして使用するフラットまたはチューブラシートの製造である。

## 【0129】

特定の用途に適合させるために、本発明の熱可塑性樹脂混合物または成形品の製造時にそれから得られるグラニュールに必要な場合、好適な材料を添加することも可能である。

## 【0130】

(27)

特表2001-509528

この種の材料は本質的に公知である。これらの例としては、繊維、架橋剤、蛋白質、撥水剤、潤滑剤、合成プラスチックなどがある。

#### 【0131】

数量データは、使用するデンプン、即ち成分(A)及び、好適には(B)の重量をベースとする。しかしながら、これらのデータは必要条件に依存して変動し得る。

#### 【0132】

例えば、機械的強度を増加させるためには、綿繊維、麻繊維、セルロースなどの繊維を5-70重量%、好ましくは20-45重量%の量で混合することが可能である。

#### 【0133】

使用し得る架橋剤は、可塑化に関連して上記したものと同一である。好ましい例としては、ジカルボン酸類、ジアルデヒド類、特にグリオキサール及びグルタルアルデヒド、ジイソシアネート類及びジエポキシド類、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル或いはポリホスフェート類がある。

#### 【0134】

架橋剤は耐水性を改善するのに貢献する。これらは通常、0.1-10重量%、好ましくは0.5-3重量%の量で使用する。

#### 【0135】

例えば、上述したような蛋白質、特にカゼイン、ゼラチン、大豆、小麦及びエンドウ豆蛋白質を添加することも可能である。添加量は通常、2-40重量%、好ましくは3-10重量%である。

#### 【0136】

記載し得る追加の添加剤としては、慣用の撥水剤及び/または潤滑剤があり、これらは2-12重量%、好ましくは3-6重量%の量で使用する。

#### 【0137】

例えば、ソーセージケーシングなどの食品包装の可剥性を改善するために、潤滑剤を添加することが可能である。これらは耐水性に関しても有益な効果がある。



(28)

特表2001-509528

## 【0138】

上述のような可塑剤、例えば、グリセロールまたはクエン酸を慣用量、例えば、5-40重量%、好ましくは5-20重量%で添加することができる。

## 【0139】

可塑剤を添加することにより、特に、例えばソーセージケーシング用の包装のしなやかさを高めることができる。

## 【0140】

さらに考え得る好適な添加剤としては合成ポリマーがある。好適な例としては、柔軟且つ強靱なポリアミド類、ポリエステル類、ポリオレフィン類、エチレン／アクリル酸エステル／無水マレイン酸コポリマー類またはポリビニルピロリドンがある。

## 【0141】

好ましいポリオレフィン類は低密度ポリエチレンまたはポリプロピレンである。合成ポリマーの量は好適には5-50重量%、好ましくは10-40重量%である。

## 【0142】

本発明の熱可塑性樹脂混合物から得られた成形品は、バイオポリマーから製造した成形品またはシートに公知の方法を使用して加工または結合させることができる。例えば、本発明により得られた成形品またはシートにセルロース水和物ケーシングに公知のコーティングまたは含浸物を適用することが可能である。これは、特に食品ケーシングとして使用するのに関する。

## 【0143】

以下の実施例は、本発明の主題を説明する。

## 実施例

## 実施例 1

不十分に精製したアミロスクラーゼを使用するグルカン類の *in vitro* 製造

細胞外アミロスクラーゼ活性を発現させるために、*E. coli* 細胞をベクター *pNB2* を使用する標準方法で形質転換した。YT培地 (100  $\mu$ g/ml ア

(29)

特表2001-509528

ンピシリン)を形質転換株のコロニーで接種した。連続的に撹拌(回転撹拌機: 150-200rpm)しながら37℃で一晩、細胞をインキュベートした。次いで細胞をスピンドウンした(30分、4℃、5500rpm、JA10Beckmannローター)。上清を0.2 $\mu$ mフィルター(Schleicher & Schuell)を通して濾過することにより滅菌した。

## 【0144】

次いで上清を加圧(p=3bar)下、Amiconチャンバ(30kDaの除外サイズのYM30膜、Amicon製)を使用して200倍に濃縮した。この濃縮した上清を蔗糖溶液50ml(クエン酸ナトリウム50mM緩衝液中5%蔗糖、pH6.5)に添加した。完全混合物を37℃でインキュベートした。白色不溶性多糖類が形成した。

## 実施例2

1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカンのin vitro製造のスケールアップ

20%濃度蔗糖溶液10lを、慣用法により滅菌(この場合、蒸気滅菌)した15l容器に設置した。アミロスクラーゼを含有する酵素抽出物を一度に添加した。この実験における酵素活性は、実施例3に記載の方法により決定した14.5単位であった。装置には滅菌ガラスシャフト/ベアリングスターラーが同様に備えられている。容器を冷却し、37℃でインキュベートした。たった数分後に、白色粒子とフレークが形成した。216時間後に反応を停止した。沈澱を濾別し水で2回洗浄して、低分子量の糖と未反応蔗糖を1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカンから除去した。次いでさらに5回洗浄した。水性洗液を集め、ロータリーエバポレーターで蒸発乾涸させた。90g(使用した蔗糖をベースとして5%収率)の固体が残存し、これはオリゴマー1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカン分に相当する。フィルター上に残存する残渣を、乾燥オープン中40℃で真空を適用しながら乾燥した。重量は786gであった。これは1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカンの39%の収率に相当する。残渣を上述の如く乾燥した。このようにして得られた1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカン類は分析調査及びブレンド物の製造に直接使用することができる。

## 実施例3

(30)

特表2001-509528

蔗糖の非存在下で培養した形質転換 *E. coli* 細胞の培地上清中のアミロスクラーゼ活性の検出

細胞外アミロスクラーゼ活性を発現させるために、*E. coli* 細胞をバクター *pNB2* を使用する標準方法で形質転換した。YT培地 ( $100 \mu\text{g}/\text{ml}$  アンプシリン) を形質転換株のコロニーで接種した。連続的に撹拌 (回転撹拌機:  $150-200 \text{ rpm}$ ) しながら  $37^\circ\text{C}$  で一晩、細胞をインキュベートした。次いで細胞をスピンドウンした ( $30 \text{ 分}$ 、 $4^\circ\text{C}$ 、 $5500 \text{ rpm}$ 、JA10 Beckmannローター)。上清を  $0.2 \mu\text{m}$  フィルター (Schleicher & Schuell) を通して濾過することにより滅菌した。

1) 蔗糖-含有寒天プレート上で上清をインキュベートすることによりアミロスクラーゼ活性を検出した。この目的に関して、上清  $40 \mu\text{l}$  を寒天プレート ( $50 \text{ mM}$  クエン酸ナトリウム緩衝液中  $5\%$  蔗糖、 $\text{pH } 6.5$ ) の穿孔上に設置し、少なくとも  $1 \text{ 時間}$ 、 $37^\circ\text{C}$  でインキュベートした。アミロスクラーゼにより触媒作用された反応生成物の検出は、ヨウ素蒸気に暴露して染色することにより実施した。存在する反応生成物は青に着色する。

2) または、蔗糖でインキュベーションした後にゲル中に反応生成物の検出及び天然ゲル中のゲル電気泳動法による上清の蛋白質の分画によりアミロスクラーゼ活性を検出した。この目的に関して、 $8\%$  天然ポリアクリルアミドゲル ( $0.375 \text{ M}$  トリス、 $\text{pH } 8.8$ ) 上で  $100 \text{ V}$  でのゲル電気泳動により上清  $40 \sim 80 \mu\text{l}$  を分画した。次いで、 $50 \text{ mM}$  クエン酸ナトリウム緩衝液 ( $\text{pH } 6.5$ )  $100 \text{ ml}$  で  $15 \text{ 分間}$ 、ゲルを2回平衡にし、クエン酸ナトリウム緩衝液  $\text{pH } 6.5/5\%$  蔗糖中で、 $37^\circ\text{C}$  で一晩インキュベートした。アミロスクラーゼにより触媒作用された反応体から反応生成物を視覚化するために、ゲルを Lugol 溶液中で回転させた。アミロスクラーゼ活性を有するバンドは、強い青の着色を示す。

#### 実施例 4

実施例 1 からのアミロスクラーゼで合成した反応生成物のキャラクタリゼーション

実施例 3 で記載した不溶性反応生成物は  $1 \text{ M NaOH}$  に溶解性であった。最

(31)

特表2001-509528

大吸収を測定することによって反応生成物をキャラクタリゼーションした。この目的に関して、単離した反応生成物約100mg（湿潤重量）を1M NaOH 200 $\mu$ lに溶解させ、1:10にH<sub>2</sub>Oで希釈した。0.1M NaOH 900 $\mu$ lとLugol溶液1mlをこの希釈液100 $\mu$ lに添加した。400～700nmの吸収スペクトルを測定した。最大は605nmであった（アミロースの最大吸収：約614nm）。

## 【0145】

実施例3からの反応混合物のCARBIOPAC PA1カラム（DIONE X）上でのHPLC分析は、不溶性生成物だけでなく、溶解性生成物が形成したことを示した。これらは短鎖単糖類であった。この場合の鎖長は約5～約50グルコース単位であった。しかしながらより短い分子やより長い分子も少量ながら検出できた。合成した生成物中の分岐を検出するのに利用可能な分析方法は使えなかった。

## 実施例5

実施例2からのアミロスクラーゼにより合成した水不溶性反応生成物のキャラクタリゼーション

実施例2からのポリグルカン2mgを室温でジメチルスルホキシド（DMSO）中に溶解した。この溶液を2 $\mu$ mフィルターを通して濾過し、ゲル浸透クロマトグラフィーに注入した。溶離液としてDMSOを使用した。シグナル強度をRI検出器を使用して測定し、プルラン標準（Polymer Standard Systems製）と比較することにより評価した。流速は1.0ml/分であった。測定により、8,900ダルトンの数平均及び24,000ダルトンの重量平均であることが示された。これは多分散性2.7に相当する。

## 実施例6

実施例2からのアミロスクラーゼにより合成した水溶性反応生成物のキャラクタリゼーション

アミロスクラーゼを使用する生体触媒的反応で製造した1,4- $\alpha$ -D-ポリグルカンの水溶性成分のキャラクタリゼーションをマトリックス-アシストレーザー脱着/イオン化質量分光法（MALDI-MS）により実施した。使用した

(32)

特表2001-509528

装置は、Bruker Reflex II (商標) (time-of-flight: TOF) であった。波長337 nmで約250  $\mu$ Jのエネルギーで3 ns持続するパルスを提供するLSI窒素レーザーでこの装置を操作した。レーザービームを50  $\mu$ m×100  $\mu$ mの寸法のサンプル上に合わせた。得られたエネルギーは約10 MW cm<sup>-2</sup>であった。脱着イオンを35 keVのエネルギーに加速した。サンプルをリフレクトロン (reflectron) モードで測定し、これによってオリゴマー成分を検出した。

## 【0146】

サンプルを以下のようにして製造した。テトラヒドロフラン (THF) 中ポリマー10<sup>-6</sup>モル溶液10  $\mu$ lをテトラヒドロフラン中マトリックス1, 8, 9-トリヒドロキシアントラセン (Aldrich製) の0.1モル溶液10  $\mu$ lに添加した。THF 1 l中イオン化剤トリフルオロ酢酸銀 (Aldrich製) 5 gの溶液1  $\mu$ lを添加した。終溶液1  $\mu$ lをマスマススペクトロメーターのターゲット上に設置し、空気流を導入することによってできる限り早く乾燥させた。マスマススペクトルを全部で200レーザーパルスの平均として測定した。内部標準として低級及びオリゴマー糖類を使用することが可能である。1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカンの場合に使用したものは、グルコース、D-(+)-マルトース-水和物、マルトトリオース、マルトテトラオース、マルトペンタオース及びマルトヘキソース (Fluka製) であった。

## 【0147】

測定により、ピーク分布は4000 m/z (マスオーバーチャージ) 以下の範囲であった。低分子量領域 (モノマー、ダイマー) と約1500 m/zのいずれにも最大があった。2つの近接するピークの間の距離から得られた繰り返し単位は、162 g/molであった。低分子量領域の高い解像度により、最も強いピークは203 g/molであった。モノマー単位を引くと、残りは41 g/molであった。水素原子とヒドロキシル基が1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカンの末端基であるため、残余の23 g/mol (41 g/mol-水の18 g/mol) は偏在するナトリウムに起因すると思われる。従って、バイオトランスホームーションで使った緩衝液 (クエン酸ナトリウム) は、水溶性ポリマー含量の画分

(33)

特表2001-509528

中での洗浄方法によって富化した。低分子量部分が存在する不確定性のあるデータを評価すると、 $M_n$ は約 $1800\text{ g/mol}$ であり、 $M_w$ は $2400\text{ g/mol}$ の値であった。

#### 実施例 7

1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカン及びポリ- $\epsilon$ -カプロラク톤の溶融加工可能なブレンドの製造

市販の混練ユニット (Brabender kneader) を使用した。混練ユニットを $100^\circ\text{C}$ に加熱した。1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカン $20\text{ g}$ を操作状態の混練ユニットに添加した。水 $20\text{ g}$ を添加し、導入したポリマーと均質化した。約5分後、ポリ- $\epsilon$ -カプロラク톤 (Union Carbide Corporation製の市販のTone P 787ポリマー)  $20\text{ g}$ を添加し、均質になるまで組成物を混練した。この場合には、約20分かかった。装置が加熱状態にあるうちに、組成物を取り出した。生成物は白色で不透明であった。冷却後、熱可塑性樹脂組成物を、例えば、グラニュールにさらに加工した。

#### 実施例 8

1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカンとキサンタンの溶融加工可能なブレンドの製造

実施例7に記載の実験を行った。混合物は1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカン $27\text{ g}$ 、水 $15\text{ g}$ 、グリセロール $15\text{ g}$ とキサンタン $3\text{ g}$  (Aldrich製キサンタンゴム) からなっていた。

【0148】

実施例7の記載通りに取り出した。組成物は薄ベージュ色であった。生成物はさらに加工するために直接使用することができる。

#### 実施例 9

1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカンとポリビニルアルコールの溶融加工可能なブレンドの製造

実施例7に記載の実験を行った。混合物は1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカン $30\text{ g}$ 、水 $12\text{ g}$ とポリビニルアルコール $15\text{ g}$  (Hoechst AG製Mowiol 26-88) からなっていた。

【0149】

(34)

特表2001-509528

実施例7の記載通りに取り出した。組成物は白色で不透明であった。生成物はさらに加工するために直接使用することができる。これらの混合物は真菌などの栄養培地として使用することができるため、混練りプロセス時に混合物に少量（約2%）のソルビン酸を添加すると好適であることがさらに判明した。

#### 実施例10

1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカンとカラギーナンの溶融加工可能なブレンドの製造

実施例7に記載の実験を行った。混合物は1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカン27g、水15g、グリセロール15gとカラギーナン3g（Sigma製）からなっていた。

【0150】

実施例7の記載通りに取り出した。組成物は灰色で粘稠であった。生成物はさらに加工するために直接使用することができる。

#### 実施例11

1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカンとゼラチンの溶融加工可能なブレンドの製造

実施例7の通りに化合物を混練りユニットで製造した。混練りユニットを100℃に加熱した。混練りユニットが操作状態にあるときに、ゼラチン6g（Sigma製タイプII）を添加した。次いで水6gを添加し、導入したポリマーと均質化した。約5分後、1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカン18gを添加した。均質になるまでの混練り時間は10分であった。ゼラチンのせいで混合物は薄茶色であった。装置が加熱状態にあるうちに混合物を取り出した。冷却後、硬質組成物をさらに研究（例えば、耐水性）にかけることができる。

#### 実施例12

実施例7で製造した熱可塑性1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカン混合物からプレス方法によるシートの製造

実施例7に記載の組成物をプレス方法によりシートに加工する。このためにSchwabenthian（Polystat 200S）製の市販プレスを使用した。プレスを100℃に予熱した。金属棒によって約100 $\mu$ m厚さに離して保持したポリテトラフルオロエチレン（Teflon；商標）の2枚の繊維強化シート間のサンドイッチ方法でサンプルを調製した。混練り機中で製造した組成

(35)

特表2001-509528

物約2gを調製用の下部シートの中央においた。サンプルを1tの圧力下、100℃で5分間保持した。次いでこのサンプルを10tの加圧下、100℃で5分間プレスした。使用したプレスの幾何学により、これは圧力200barに相当した。プレスを離し、サンプルを冷却するために別のプレスに移した。冷却用プレスは、Robert Fuchs Hydraulische Maschinen und Werkzeuge製の水冷プレスであった。冷却プロセスの間、圧力50barを2分間適用した。サンプルをさらに研究するために取り出すことができる。

#### 実施例13

1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカンと別のデンプンの溶融-加工可能なブレンドの製造

実施例7の記載通りに実験を行った。混合物は1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカン27g、水15g、グリセロール15g及びトウモロコシデンプン (National Starch) 3gからなっていた。

【0151】

実施例7の記載通りに取り出した。生成物はさらに加工するために直接使用することができる。

#### 実施例14

1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカンとコンポジット可能な生分解性化合物の溶融-加工可能なブレンドの製造

実施例7の記載通りに実験を行った。混合物は1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカン27g、水15g、グリセロール15g及びMater-B (Novamont製) タイプZF02U10gからなっていた。実施例7の記載通りに取り出した。組成物は薄ページ色であった。生成物はさらに加工するために直接使用することができる。

#### 実施例15

二軸押出機を使用してさらに加工するための1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカンと添加剤の混合物の製造

ジャガイモデンプン1kg (例えば、Sudstarke製Toffena:



(36)

特表2001-509528

商標のジャガイモ粉末)と1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカン0.25kgを一緒に混合し、手作業で均質化した。(使用するポリマーの粒径が互いに大きく違う場合には、ミキサー(例えば、通常の台所用器具は記載量に充分である)を使用すると好適である。)次いで、グリセロール300gとグリオキサール1g(40%濃度水溶液)の混合物をゆっくりと添加した。この間に混合物を手作業で混練りした。添加が完了した後で混練りプロセス開始時には、組成物は非常に粘稠で比較的大きな塊状であった。均質化する間に、組成物はどんどん乾燥した微粉末となったが、これはデンプンやアミロースが極性添加剤を吸着したことによる。このようにして製造した混合物は、押出機でさらに加工するのに直接使用することができる。

## 【0152】

デンプンの天然水含量は可塑化に充分であった。

## 実施例16

二軸押出機を使用する1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカンとジャガイモデンプン、可塑剤及び架橋剤からの押出シートの製造

実施例15で製造したポリマー混合物でこの実験を行った。実験は、二軸押出機(Haake Pheomex PTW 25/28p)で行った。使用したスクリューは円錐変体の標準設計のものであった。押出機には、色々動かすことができる4つの加熱部材が備えられていた。処理温度は全ての場合において140℃であった。温度プロフィールを市販のソフトウェアを使用してオンラインで記録した。ダイの熔融温度は、加熱部材の温度よりも平均で10℃高かった。回転速度は25回転/分であった。押出物は、100mm幅で0.2mm高さ(高さは0.2mm~1.0mmを調節可能)のいわゆるスリットダイを通して出てくる。押出機はかなりのオーバーフィード、即ち、供給端で物質が好適量となるように動かした。上部のプランジャーによって一定供給を確保した。できる限り物質の移送速度が一定となるように留意しなければならない。対応する工具により金属が摩耗しないようにプランジャーは重質プラスチック(或いは木材)からなっていた。

## 【0153】

(37)

特表2001-509528

最初の10分後、最初は曇ったミルク色～ベージュ色の押出物がダイからでてきた。押出フィルムは最初は非常に柔軟であった。すぐに押出物は空気中で固化した。これをさらに下流コンベヤベルトで移送した。欠陥があると、押出リボンが破けてしまう。押出フィルムは保温状態では弾性であったが、冷却プロセスで目に見えてこの特性が低下した。このようにして得られたサンプルを、さらに処理（洗浄または表面仕上げ）することなく、さらなる分析、例えば、耐水性、機械的特性の測定にかけることができる。

#### 実施例17

二軸押出機を使用する1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカンとジャガイモデンプン及び可塑剤からの押出シートの製造

実施例16に記載の如く実験を行った。使用した混合物は実施例15と同様に製造し、ジャガイモデンプン1kg（例えば、Sudstarke製Toffena：商標のジャガイモ粉末）、1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカン（アミロース）0.5kgとグリセロール500gからなっていた。

#### 【0154】

押出機をアンダーフィード、即ち、供給端で二軸スクリーンで遅い一定速度の供給量（Haake製、粉末及びグラニュールに好適）の混合物を計量するように動かした。

#### 【0155】

押出製品は滑らかな透明フィルムであった。このフィルムはやや琥珀色であり、非常に柔軟であった。コンベヤベルト上で約1m離れて、空冷した後、フィルムを好適な追加の装置（Haake製、巻き取り機付きの引き取りロール）に巻き取った。巻き取りフィルムは破れのない平坦なシートに広げることができる。この材料でさらに直接研究することができる。

#### 実施例18

1, 4- $\alpha$ -D-ポリグルカンと、エンドウ豆デンプンと、可塑剤と架橋剤との混合物の押出筒状ストランドの製造

この実験で使用する混合物を押出ユニットで製造した。押出機容量は約4リットルであった。押出ユニットを120℃（蒸気加熱）で予熱した。エンドウ豆デ

(38)

特表2001-509528

ンブン0.8kgと1,4- $\alpha$ -D-ポリグルカン0.2kgを導入し、次いで水500gを一度に添加した。均質混合物が得られるのに要した時間は約20分であった。次いでグリセロール500gを一度に添加した。均質になるのに要した時間は同様に約20分であった。最後にグリオキサール100g(40%濃度水溶液)を全て一度に添加した。組成物をさらに5~10分間混練りした。この間に組成物は急に膨潤した。組成物を混練りユニットから取り出し機械的に粉碎した。

## 【0156】

実施例16に記載の如く実験を行った。しかしながら、丸い切片のダイをスリットダイの代わりに挟んだところが異なっていた。これは筒状オリフィスの金属装置から構成されていて、連続ストランドを製造するのに適している。オリフィス径は0.5mmであった。供給端温度は90℃であった。別の加熱部材を実施例12のように140℃で操作した。押出機をオーバーフィードで操作した。

## 【0157】

約5分後に円錐ダイからでてきたストランドは琥珀色~濃い茶色であった。表面は粗く、やや曇っていた。ストランドが破断した点でははっきりと透明であった。コンベヤベルト(風乾)後ベレット化ラインでさらに加工するのに好適な形態にストランドを調整することができる。

## 実施例19

1,4- $\alpha$ -D-ポリグルカンブレンドからのインフレートフィルムの製造

グラニユール状のブレンド物を以下のように押出ブロー成形系で処理することができる。

## 【0158】

最初にポリプロピレン(PP)と高密度ポリエチレン(LDPE)で静止状態で実施し、次いで温度を徐々に下げて最大温度160℃にすると都合がよい。機械を動かすに連れて、1,4- $\alpha$ -D-ポリグルカン混合物をグラニユール(実施例7)または粉末(実施例15)として供給した。これは容量計測装置により実施する。この間に、熱可塑性をできるだけ損なわないように、反応性添加剤、例えば、表面変性または架橋用試薬(例えば、ポリリン酸ナトリウム、グリオキサ

(39)

特表2001-509528

ールなど)を好適に平行して計量した。予備的に実施したときのPPとLDPEを廃棄した。熱可塑性樹脂グラニュールを公知方法(「ダブルバブル」または「押出バブル」)で処理した。延伸プロセスは圧縮気体、好ましくはエアクションで、縦方向と横方向の延伸比が2~4の範囲であるように実施した。縦方向の延伸は、特に引き取りロール対の引張力によって与えることができる。インフレーションフィルムの寸法安定性を改良するために、押出段階の次に熱伝導媒体として熱風を使用するヒートセット区域を続けた。二軸延伸フィルムの巻き取りを往復運動巻き取り機で実施した。

(40)

特表2001-509528

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 98/03960

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08L5/00 C08L101/00 //(C08L5/00.3:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation required (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08L 029C

Documentation searched other than minimum documentation in the abstract and such documents are included in the fields searched

Secondary data base consulted during the international search phase of data base and, where practical, search terms used

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Character of document, when indicated, where appropriate, or the relevant passages	Relevance to claim No.
X	DE 17 20 172 A (A. E. STALEY MANUFACTURING CO.) 3 June 1971 see page 2, line 4-11; claims 1,3,5,6; example 2	1-8, 10, 11, 15, 16, 19, 20
Y	---	12, 14
X	EP 0 709 030 A (ROECHST AG) 1 May 1996 cited in the application see column 4, line 14; example 1	1-6, 8, 10, 11, 13, 15-20
Y	---	12, 14
X	EP 0 599 535 A (CERESTAR HOLDING BV) 1 June 1994 cited in the application see page 4, line 28-29; claims 1,9,10	1-6, 8, 9
Y	---	12, 14
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of base C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\* "E" earlier document but published on or after the international filing date

\* "L" document which may raise doubts or priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another document or other special reason for attention

\* "O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\* "P" document published prior to the international filing date but after the priority date claimed

\* "T" later document published after the international filing date or priority date and not in connection with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\* "X" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\* "Y" document of particular relevance the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

\* "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 November 1998

Date of mailing of the international search report

08/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 5010, D-69110 Heidelberg 2  
NL - 5250 HW RO-10  
Tel (+31-70) 600 6040, Fax (+31-70) 600 6041  
Fax (+31-70) 600 6040

Authorized officer

Radke, M

2

(Form PCT/ISA/210 second sheet) July 1998

page 1 of 2

(41)

特表2001-509528

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 98/03960

C. Continued: DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 327 505 A (WARNER LAMBERT CO) 9 August 1989 see page 4, line 44 - page 5, line 4; claims 21,24	12,14
A	DE 44 17 879 A (INST GENBIOLOGISCHE FORSCHUNG) 23 November 1995 see page 2, line 14-33: example 4 see page 13, line 25-34	1-20
A	DE 44 20 223 C (INST GENBIOLOGISCHE FORSCHUNG) 4 May 1995 see page 3, line 47-49	1-20
A	EP 0 733 647 A (AMINO UP CHEMICAL CO LTD) 25 September 1996 see the whole document	1-20
A	LEHNINGER, A. L.: "BIOCHEMISTRY" 1976, WORTH PUBLISHERS, NEW YORK, NY KPO02083919 see page 645-646	2-4
A	MAHLER, H. R. AND CORDES, E. H.: "BIOLOGICAL CHEMISTRY" 1971, HARPER & ROW, NEW YORK, NY KPO02083920 see page 500-501	2-4

2

Type PCT/EP 98/03960 Continuation of second phase Study 15/820

page 2 of 2

(42)

特表2001-509528

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 98/03960

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1720172 A	03-06-1971	BE 692498 A	12-07-1967
		FR 1605310 A	02-08-1974
		GB 1137290 A	
		NL 6700331 A	13-07-1967
		SE 336272 B	28-05-1971
EP 0709030 A	01-05-1996	DE 4438961 A	02-05-1996
		JP 8228656 A	10-09-1996
EP 0599535 A	01-06-1994	FI 935221 A	25-05-1994
		JP 6234882 A	23-08-1994
		NQ 934232 A	25-05-1994
		US 5428150 A	27-06-1995
EP 0327505 A	09-08-1989	GB 2214918 A	13-09-1989
		AT 156166 T	15-08-1997
		AU 2887689 A	03-08-1989
		CA 1334224 A	31-01-1995
		CH 1036215 A, B	11-10-1989
		DE 68928209 D	04-09-1997
		DE 68928209 T	03-09-1998
		DK 36789 A	04-08-1989
		ES 2039315 T	16-01-1998
		FI 890406 A	04-08-1989
		GR 92300067 T	31-08-1992
		JP 2014228 A	18-01-1990
		JP 7057827 B	21-06-1995
		MX 172659 B	06-01-1994
		PH 25687 A	04-09-1991
		PT 89556 A, B	04-10-1989
		RU 2026321 C	09-01-1995
		US 5095054 A	10-03-1992
DE 4417879 A	23-11-1995	AU 2614195 A	05-12-1995
		CA 2190149 A	23-11-1995
		NQ 9531553 A	23-11-1995
		EP 0759993 A	05-03-1997
		HU 75987 A	30-06-1997
		JP 10509297 T	13-01-1998

Form PCT/ISA/210 (patent family members) (July 1999)

page 1 of 2

(43)

特表2001-509528

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 98/03960

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4420223 C	04-05-1995	AU 696978 B	24-09-1998
		AU 2787695 A	04-01-1996
		CZ 9603603 A	16-04-1997
		NO 9533832 A	14-12-1995
		EP 0760656 A	12-03-1997
		HU 76348 A	28-08-1997
		JP 10504182 T	28-04-1998
EP 0733647 A	25-09-1996	JP 8259602 A	08-10-1996
		FI 954926 A	25-09-1996
		US 5756318 A	26-05-1998

Form PCT/IS:2000 (category: search report) (July 1998)

page 2 of 2



(44)

特表2001-509528

---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	シーコード (参考)
// A 0 1 G 13/00	3 0 2	A 0 1 G 13/00	3 0 2 Z
(72)発明者	ベーム, ギッテ		
	ドイツ連邦共和国デー-60439 フランク		
	フルト・アム・マイン、イム・ブルグフェ		
	ルト 243		
F ターム (参考)	2B024 D001		
	4B064 CA21 CC03 CC24 CD09 CD19		
	4F070 AA01 AA03 AA47 AA62 AB22		
	AC12 AC13 AC15 AC20 AC23		
	AC33 AC36 AC38 AC39 AC40		
	AC43 AC47 AC48 AC49 AC50		
	AC55 AC84 AC87 AC88 AC96		
	AE01 AE02 AE08 AE09 FA02		
	FA03 FA07 FB05 FB06 FC05		
	4F071 AA01 AA08 AA29 AA32 AA43		
	AA70 AA88 AC05 AE02 AE04		
	AE19 AF13 AF30 AF52 AG28		
	AH04 AH05 BA01 BB03 BB06		
	BC01		
	4J002 AB00X AB04W AB05X DE026		
	EC047 EC057 ED027 EP017		
	ET017 EV207 FD018 FD028		
	FD098 FD168 FD178 GA01		
	GG00		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**